
Untersuchungen zu haftvermittelnden Eigenschaften von hydriertem Polyethylen-*b-tert*-Butylmethacrylat und Polybuten-*b-tert*-Butylmethacrylat in Polyolefin- /Naturfaserkompositen



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

**Dissertation
von Dipl.-Chem. Alexander Ungefug**

Erstgutachter: Prof. Dr. Mathias Rehahn

Zweitgutachter: Prof. Dr. Markus Biesalski

Darmstadt 2018

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt


Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2019

Tag der Einreichung: 19. Oktober 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 03. Dezember 2018


Veröffentlicht unter CC BY – SA 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/>





Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Rehahn in der Zeit vom 01. Dezember 2007 bis 31. Mai 2012 durchgeführt.





Meiner Familie



Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Mathias Rehahn möchte ich für die herzliche Aufnahme in seinem Arbeitskreis danken und für die wunderbare Möglichkeit an einem spannenden Thema forschen zu dürfen. Ebenso möchte ich Ihm für die Unterstützung danken, die er mir stets geboten hat.

Herrn Prof. Dr. Markus Biesalski möchte ich für die freundliche Übernahme der Zweitkorrektur meiner Arbeit danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. Roland Klein, der meine Arbeit betreute und begleitete. Er war stets der erste Ansprechpartner, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Für die vielen hilfreichen, voranbringenden und inserierenden Gespräche möchte ich dir vom ganzen Herzen danken!

Danken möchte ich auch meinen Kollegen vom ehemaligen Deutschen Kunststoff Institut, dem heutigen LBF, die mich stets bei meiner Arbeit unterstützten, allen voran Herrn G. Vulpus für die Unterstützung bei der Herstellung der Komposite und der Prüfstäbe.


Frau Marion Trautmann und Herrn Dr. Matthias Wittemann danke ich für Ihre Unterstützung bei der Durchführung der GPC Messungen und die anregenden Diskussionen, auch rund um ferne Reisen.

Frau Cornelia Gräfining möchte ich herzlich danken für die Hilfe bei der Bewältigung bürokratischer Hürden aus der Ferne, aber auch für das stets offene Ohr und die unterhaltsamen, aufbauenden Gespräche, Dankeschön!

Natürlich möchte ich mich auch bei meinen Kollegen aus dem AK Rehahn bedanken. Viele von euch sind über die Jahre zu guten Freuden geworden. Ihr habt dafür gesorgt, dass die Promotionszeit trotz aller Höhen und Tiefen wie im Flug vergangen ist und das mit einer Riesenmenge Spaß. Ihr hattet immer ein offenes Ohr für alles Fachliche aber auch Private. Ob an der Anionik-Schlenklinie, in der Kaffecke, im Computerraum oder beim Feiern und Spielen nach der Arbeit, ihr wart stets für mich da! Ich freue mich stets wieder darauf euch wieder zu sehen, ob in Darmstadt, Berlin oder Schweiz.

Meiner Familie möchte ich für die immerwährende Unterstützung und Geduld danken, ohne euch hätte ich es nie geschafft, ich danke euch vom ganzen Herzen, dass ihr für mich da seid!





Die große Tragödie der Wissenschaft: die Erledigung einer wunderschönen Hypothese durch eine hässliche Tatsache.

Thomas Henry Huxley



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
Abkürzungsverzeichnis	3
Abbildungsverzeichnis	6
Tabellenverzeichnis	12
1..... Einleitung und Motivation	13
2..... Theoretischer Teil	22
2.1. Synthese von Blockcopolymeren	22
2.1.1. Anionische Polymerisation	25
2.1.2. Anionische Initiatoren	25
2.1.3. Kinetik der anionischen Polymerisation	27
2.1.4. Molekulargewichtsverteilung	29
2.1.5. Einfluss der Lösemittel auf die anionische Polymerisation	31
2.1.6. Abbruchreaktionen in der anionischen Polymerisation	32
2.1.7. Monomere in der anionischen Polymerisation	33
2.1.8. Anionische Polymerisation von 1,3-Butadien	33
2.1.9. Anionische Polymerisation von Methacrylaten	35
2.1.10. Anwendung der anionischen Polymerisation	37
2.1.11. Thermisches Verhalten von Poly- <i>tert</i> -Butylmethacrylat	38
2.2. Blockcopolymere als Haft- und Phasenvermittler	39
2.3. Aufgabenstellung	42
2.3.1. Synthesestrategie	42
2.3.2. Verarbeitung	47
2.3.3. Charakterisierung	47
3..... Durchführung	48
3.1. Reaktorsystem	48
3.2. Voruntersuchungen ^[142]	50
3.2.1. Polybutadien	50
3.2.2. Poly- <i>tert</i> -Butylmethacrylat	55
3.3. Synthese	65
3.3.1. Herstellung der Blockcopolymere	65
3.3.2. Hydrierung der Blockcopolymere	70
3.3.3. Hydrolyse der hydrierten Blockcopolymere	73
3.4. Compoundierung	74
3.5. Mechanische Eigenschaften von Polymeren	75
3.5.1. Zug-Dehnungs-Experiment	77

3.5.2.	Füllstoffe als Einflussfaktoren auf die mechanischen Eigenschaften der Composite	79
3.5.3.	Verwendete Materialien	80
3.6.	Untersuchungen der haftvermittelnden Eigenschaften der Blockcopolymere	81
3.6.1.	Polyolefin-b- <i>tert</i> -Butylmethacrylat als Haftvermittler	81
3.6.2.	Polypropylen-/Weichholzkomposite	81
3.6.3.	Polypropylen-/Cellulosekomposite	87
3.6.4.	Thermisch behandelte Blockcopolymere als Haft-vermittler	94
3.6.5.	Untersuchungen zur Herabsetzung der mechanischen Eigenschaften durch Störung der Kristallisation mittels Differentialkalorimetrie(DSC)	105
3.6.6.	Polyolefin-b-Methacrylsäure als Haftvermittler	107
3.6.7.	Polyolefin-b- <i>tert</i> -Butylmethacrylat aufgepfropft auf Naturfasern	112
3.6.8.	Verhalten von mit Polyolefin-b- <i>tert</i> -Butylmethacrylat versetzten Polyolefin-/Naturfaserkompositen nach Aufnahme von Wasser	122
3.6.9.	Polyethylen-/Weichholzkomposite	125
3.6.10.	Thermisch behandelte Polyethylen-Blockcopolymere als Haftvermittler	128
3.6.11.	Polyolefin-b- <i>tert</i> -Butylmethacrylat basisch aufge-pfropft auf Naturfasern	131
4.....	Zusammenfassung und Ausblick	133
5.....	Experimenteller Teil	135
5.1.	Allgemeine Bemerkungen	135
5.2.	Polymerisation	136
5.3.	Hydrierung der polybutadienhaltigen Polymere	141
5.4.	Verseifung der <i>tert</i> -Butylmethacrylathaltigen Polymere	143
5.5.	Umesterung	145
6.....	Literatur	149

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
μl	Mikroliter
A _x	Anteil von X
A	Querschnitt
Abb.	Abbildung
BC	Blockcopolymer
CH	Cyclohexan
Cryo	Kryostat
DPE	1,1-Diphenylethylen
DPHLi	1,1-Diphenylhexyllithium
DSC	Differential Scanning Calorimetry
F	Kraft
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
G	freie Enthalpie
Gl.	Gleichung
Gpa	Gigapascal
GPC	Gelpermeationschromatographie
H	Stunde
H	Index für hydrierte Blockcopolymere
H ₂	Wasserstoff
hPBd	hydriertes Polybutadien
I	Integral
K	Kelvin
k _i	Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung
k _p	Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation
L	Liter
L	Länge

LDPE	Low Density Polyethylen
LRP	lebende radikalische Polymerisation
M	Monomer
M _D	Modul
MeOH	Methanol
Min	Minute
ml	Milliliter
M _n	zahlenmittleres Molekulargewicht
Mt	Metall
M _w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
N ₂	Stickstoff
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
n _i	Anzahl an Segmenten, aus denen das Molekül i besteht
Nm	Nanometer
PBBm	Polybutylen- <i>b</i> - <i>tert</i> -Butylmethacrylat
PBd	Polybutadien
PBdBm	Polybutadien- <i>b</i> - <i>tert</i> -Butylmethacrylat
PDI	Polydisperitätsindex
PEBBm	Poly(ethylen-co-butylen)- <i>b</i> - <i>tert</i> -Butylmethacrylat
PEBm	Polyethylen- <i>b</i> - <i>tert</i> -Butylmethacrylat
PS	Polystyrol
PtBMA	Poly- <i>tert</i> -Butylmethacrylat
Pyrolyse-GC/MS	Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie
R	Organischer Rest
R (Gleichung)	universelle Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S	Index für hydrierte und hydrolysierte Blockcopolymere
<i>sec</i> -BuLi	<i>sec</i> -Butyllithium
Tab.	Tabelle

t-BMA	<i>tert</i> -Butylmethacrylat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
W _i	der Masseanteil des Polymers i
X	Polymerisationsgrad
A	Kristallisationsgrad in %
Δ	Differenz
ΔH _f	Schmelzenthalpie
ΔH _{f100%}	Theoretische Schmelzenthalpie eines 100% kristallinen Polymers
E	Dehnung
Σ	Spannung
Φ _i	Volumenbruch von i
X	Flury-Huggins-Wechselwirkungsparameter

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Anwendungsbeispiele für Polyolefin-/Naturfaserkompositen (WPC). ^[30-32]	14
Abb. 2: Aufbau von Holzfasern. ^[34]	15
Abb. 3: Chemischer Aufbau von Cellulose.	15
Abb. 4: Darstellung der Grenzfläche zwischen einer Naturfaser (braun) und einem Polyolefin (blau). Der gelbe Bereich symbolisiert die hydrophile Faseroberfläche mit den darin enthaltenen Hydroxyfunktionen. In der Polyolefinphase ist eine beispielhafte Polymerkette eingezeichnet.	17
Abb. 5: Polyolefin- <i>g</i> -Maleinsäureanhydrid.	17
Abb. 6: Reaktion des Polyolefin- <i>g</i> -Maleinsäureanhydrids mit der Cellulose.....	18
Abb. 7: Polyolefin-/Naturfasergrenzfläche (v. Abb. 4) mit einem Haftvermittler, bestehend aus einem Polyolefinbackbone (grün) mit aufgepfropftem Maleinsäureanhydrid (rot).....	18
Abb. 8: Polyolefin-/Naturfasergrenzfläche (v. Abb. 4) mit einem Blockcopolymer aus einem Polyolefin- (grün) und einem Poly- <i>tert</i> -Butylmethacrylat-Block(rot) als Haftvermittler.	20
Abb. 9: Gleichgewicht zwischen der aktiven und der schlafenden Spezies in der lebenden radikalischen Polymerisation. ^[82]	23
Abb. 10: Anionische Initiierung eines vinylischen Monomers nach dem „Basenaddition“-Mechanismus, als Initiator wird hier ein Metallorganyl verwendet.	26
Abb. 11: Ausbildung des Radikalanions Naphthalin-Natrium in einem stabilisierenden Lösemittel....	26
Abb. 12: Anionische Initiierung eines vinylischen Monomers mit Naphthalin-Natrium und die anschließende Dimerisierung zu einem Dianion, einer zweiseitig wachsenden Polymerkette....	26
Abb. 13: Gleichungen zur Beschreibung einzelner Schritte der anionischen Polymerisation. <i>M</i> bezeichnet hier ein Monomer, <i>M_n</i> – ist eine aktive Polymerkette mit <i>n</i> Wiederholungseinheiten (inklusive des in die Kette eingebauten Initiators), während <i>M_n</i> (s. Anmerkung <i>M_n</i> –) für eine inaktive, abgebrochene Polymerkette steht. <i>I</i> – ist die aktive Initiatorspezies, <i>Y</i> ist ein Abbruchsreagenz, <i>X</i> ein Kettenüberträger und <i>X</i> – die nach der Übertragung entstehende aktive Spezies. <i>k_x</i> steht stets für die jeweilige Geschwindigkeitskonstante.	27
Abb. 14: Zeit-Umsatz-Kurven für die anionische Polymerisation von Styrol in THF. ^[114]	29
Abb. 15: Poisson-Verteilung und wahrscheinlichste Verteilung (Schulz-Flory-Verteilung), dargestellt für die kinetische Kettenlänge <i>v</i> =50. ^[117]	30
Abb. 16: Ionenpaare in der anionischen Polymerisation, abhängig von der Polarität des verwendeten Lösemittels (Winstein-Spektrum). ^[105, 123]	31
Abb. 17: Geschwindigkeitskonstante des Wachstumsschrittes für das Polystyryllithium-Ionenpaar in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante (unterschiedliche Tetrahydrofuran/Benzol- Mischungen). ^[112, 125]	32

Abb. 18: Endfunktionalisierung bei der anionischen Polymerisation.	32
Abb. 19: Von Poly-1,3-Butadien ausgebildete Mikrostrukturen. ^[107]	34
Abb. 20: σ - und π -gebundenes Lithium am Ende der wachsenden Polymerkette. ^[76]	34
Abb. 21: Ausbildung der cis- und der trans-Konfiguration an dem aktiven Kettenende . ^[151]	35
Abb. 22: Angriff des Carbanions an Estercarbonylfunktion des Methacrylats.	35
Abb. 23: Reaktion von n-Butyllithium mit 1,1-Diphenylethylen zu 1,1-Diphenyl-hexyllithium, R = Hexyl.	36
Abb. 24: Angriff des Carbanions der wachsenden Polymerkette an einer Estercarbonylfunktion derselben Kette, das so genannte „Backbiting“.....	36
Abb. 25: Stufenweiser Abbau von Poly- <i>tert</i> -Butylmethacrylat bzw. die Generierung des Polymeren- Säureanhydrids.....	38
Abb. 26: Autokatalytische Abspaltung von Isobuten, die entstehenden Säurefunktionen reagieren mit benachbarten Estergruppen.	38
Abb. 27: Mikrophasenseparation eines Polystyrol(A)/Polyisopren(B)-Blockcopolymers, f_A steht für den Volumenanteil des Polystyrols. ^[184, 185]	39
Abb. 28 : Schematische Darstellung der Phasenvermittelnden Eigenschaften eines Diblockcopolymers.	40
Abb. 29: Schematische Darstellung der Synthese von Polyethylen und Polybutylen.....	43
Abb. 30: Synthese von Polyolefin- <i>b-tert</i> -Butylmethacrylat.	45
Abb. 31: Polymeranaloge Umsetzungen von Polyolefin- <i>b-tert</i> -Butylmethacrylat mit dem Ziel der Anknüpfung an Naturfasern.....	46
Abb. 32: Reaktorsystem zur anionischen Polymerisation der Blockcopolymere.	49
Abb. 33: ¹ H-NMR-Spektren von Polybutadien, polymerisiert in Cyclohexan und in einem Cyclohexan/THF-Gemisch.	51
Abb. 34: Ausschnitt des ¹ H-NMR-Spektren (Abb. 33) von Polybutadien, polymerisiert in Cyclohexan und in einem Cyclohexan/THF-Gemisch.	51
Abb. 35: Berechnung des prozentualen Anteils ($A_{1,4}(\%)$) an 1,4-Verknüpfungen im Polybutadien mit Hilfe der Integrale (I) der Signale aus der ¹ H-NMR. ^[140]	52
Abb. 36: ¹ H-NMR-Spektren von hydrierten Polybutadienen mit unterschiedlichen Mikrostrukturen (hPBd 1,2 und hPBd 1,4).....	53
Abb. 37: ¹ H-NMR-Spektren von hydriertem Polybutadien (hPBd 1,4) vor und nach Hydrolysebedingungen.	54
Abb. 38: Initiierung von <i>tert</i> -Butylmethacrylat mit 1,1-Diphenylhexyllithium (DPHLi).	55

Abb. 39: ^1H -NMR-Spektrum von Poly- <i>tert</i> -Butylmethacrylat (a), Ausschnitt des Spektrums um 1,5 ppm (b).	56
Abb. 40: FTIR-Spektrum des Poly- <i>tert</i> -Butylmethacrylats (a), Ausschnitt des Spektrums mit der Carbonylbande der Estergruppe (b).	56
Abb. 41: Thermogravimetrische Untersuchung von Poly- <i>tert</i> -Butylmethacrylat (Dynamischer (Hi-Res) Modus).	58
Abb. 42: Thermogravimetrische Untersuchung von Poly- <i>tert</i> -Butylmethacrylat im Bereich der Isobutyl- und Wasserabspaltung (Aufheizrate: 1K/min).	59
Abb. 43: Thermogravimetrische Untersuchung von Poly- <i>tert</i> -Butylmethacrylat und die Steigung der Kurve.	60
Abb. 44: FTIR Spektren der in der TGA untersuchten Proben von Poly- <i>tert</i> -Butylmethacrylat in Abhängigkeit von der Temperatur, an der die jeweilige Messung unterbrochen wurde.	61
Abb. 45: Vergrößerung der Signale um 3000 cm^{-1} (a) und 1750 cm^{-1} (b) aus Abb. 44.	61
Abb. 46: Totalionenchromatogramm der Gasphase von Poly- <i>tert</i> -Butylmethacrylat bei $210\text{ }^\circ\text{C}$	62
Abb. 47: Massenspektrum des Peaks bei 5 min im Totalionenchromatogramm.	62
Abb. 48: Vergleichsmassenspektrum von Isobuten.	63
Abb. 49: FTIR-Spektrum (a) und ^1H -NMR-Spektrum (b) von PtBMA vor und nach der Hydrolyse zu der Polymethacrylsäure.	64
Abb. 50: Syntheseweg eines Blockcopolymers aus 1,4 verknüpftem 1,3-Polybutadien und <i>tert</i> -Butylmethacrylat.	65
Abb. 51: ^1H -NMR Spektren des Polybutadien-Blocks (1. Block) und des fertigen Blockcopolymers mit vorwiegend 1,4-Verknüpfungen (a) und 1,2-Verknüpfungen (b).	66
Abb. 52: Molmassenverteilung des Polybutadien-Blocks (1. Block) und des fertigen Blockcopolymers, mit vorwiegend 1,4-Verknüpfungen (a) und 1,2-Verknüpfungen (b).	67
Abb. 53: Molmassenverteilung einer misslungenen Polymerisation.	70
Abb. 54: ^1H -NMR-Spektrum von Poly-1,3-Butadien- <i>b-tert</i> -Butylmethacrylat vor und nach der Hydrierung.	71
Abb. 55: FTIR-Spektrum von Poly-1,3-Butadien- <i>b-tert</i> -Butylmethacrylat vor und nach der Hydrierung.	72
Abb. 56: GPC-Kurven von hydriertem und unhydriertem Blockcopolymer.	73
Abb. 57: Ausschnitt von ^1H -NMR-Spektren von hydriertem Blockcopolymer (hydrolysiert und unbehandelt).	74
Abb. 58: Zug-Dehnungs-Diagramm der drei Grundtypen Energieelastisch, Viskoelastisch und Entropieelastisch. ^[205]	76
Abb. 59: Schematischer Aufbau einer Zug-Dehnungs-Prüfmaschine.	78

Abb. 60: Beispielhaftes Zug-Dehnungs-Diagramm mit charakteristischen Punkten. ^[206]	78
Abb. 61: Umorientierung kristalliner Bereiche bei der Verstreckung. ^[82]	79
Abb. 62: Mechanische Eigenschaften (E-Modul, Zugfestigkeit und Dehnung bei Zugfestigkeit) von Polypropylen-/Weichholzkompositen mit Blockcopolymeren als Haftvermittlern in Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur.	83
Abb. 63: Mechanische Eigenschaften (E-Modul, Zugfestigkeit und Dehnung bei Zugfestigkeit) von Polypropylen-/Weichholzkompositen mit unterschiedlichen Blockcopolymeren als Haftvermittlern in Abhängigkeit von der Haftvermittlerkonzentration.	85
Abb. 64: Zug-Dehnungs-Diagramme von PP/Weichholzkompositen mit und ohne Haftvermittler (6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.	87
Abb. 65: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Weichholz (a) und Cellulose (b).	88
Abb. 66: Mechanische Eigenschaften (E-Modul, Zugfestigkeit und Dehnung bei Zugfestigkeit) von Polypropylen/Cellulose mit unterschiedlichen Blockcopolymeren als Haftvermittlern in Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur.	89
Abb. 67: Lichtmikroskopische Aufnahmen von in Epoxid eingebetteten und polierten Probekörpern aus Polyolefin und Cellulosefasern.	90
Abb. 68: Wasseraufnahme von Kompositen mit und ohne Haftvermittler nach 24h Wasserlagerung bei 95 °C.	91
Abb. 69: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Kompositen mit Blockcopolymeren als Haftvermittler, hergestellt am Mikroextruder.	92
Abb. 70: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Kompositen ohne Haftvermittler, hergestellt am Mikroextruder.	92
Abb. 71: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen kalt gebrochener Probekörper von Kompositen mit Blockcopolymeren als Haftvermittler.	93
Abb. 72: Ein beispielhafter Verlauf der Umwandlung des Poly- <i>tert</i> -Butylmethacrylat-Blocks in das Anhydrid der Polymethacrylsäure bei 250°C.	95
Abb. 73: Infrarotspektren von hydrierten Blockcopolymeren vor und nach der thermischen Behandlung.	95
Abb. 74: Zug-Dehnungs-Diagramme von PP-/Cellulosekompositen mit und ohne Anhydrid als Haftvermittler bzw. PP MA 7452 (jeweils 6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.	97
Abb. 75: Zug-Dehnungs-Diagramme von PP-/Cellulosekompositen mit und ohne Anhydrid als Haftvermittler in unterschiedlichen Konzentrationen bzw. PP MA 7452 (6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.	98
Abb. 76: ¹ H-NMR-Spektren von hydrierten Blockcopolymeren vor und nach der thermischen Behandlung.	99
Abb. 77: Intermolekulare Anhydridausbildung.	99

Abb. 78: GPC-Kurven der PtBMA-Proben nach der TGA, aufgetragen nach den Abbruchtemperaturen.	100
Abb. 79: Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen vom PP-/Cellulosekomposit mit 15 Gew.-% 329H (Anhydrid).	102
Abb. 80: Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen vom PP-/Cellulosekomposit mit 329H (Anhydrid).....	102
Abb. 81: Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen vom PP-/Cellulosekomposit mit 329H (Anhydrid).....	103
Abb. 82: Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen vom PP-/Cellulosekomposit ohne Haftvermittler (a) und mit PP MA 7452 (b).....	104
Abb. 83: Die mittels DSC beobachtete Schmelzenthalpie in Abhängigkeit von der Art und der Konzentration der Haftvermittler.	105
Abb. 84: Der maximal mögliche Kristallisationsgrad der Polyolefin-Matrix in % (im Falle des Komposits ohne Haftvermittler handelt es sich hier um den tatsächlichen Wert).	106
Abb. 85: Beispielhafte DSC-Kurve eines Polypropylen-/Cellulosekomposits.....	107
Abb. 86: Vergleich der Carbonylbanden von dem tert-Butylester, der Carbonsäure und dem Anhydrid.	108
Abb. 87: Wasseraufnahme von Kompositen ohne Haftvermittler mit unterschiedlich vorbehandelten Blockcopolymeren und PP MA 7452 nach 24h in Wasser bei 95 °C.	109
Abb. 88: Zug-Dehnungs-Diagramme von PP-/Weichholzkompositen mit und ohne Polyolefin-b- Methacrylsäure als Haftvermittler bzw. PE MA 4351 (jeweils 6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.	110
Abb. 89: Zug-Dehnungs-Diagramme von PP-/Cellulosekompositen mit und ohne Polyolefin-b- <i>tert</i> - Butylmethacrylat (basisch aufgepfropft auf die Cellulose) bzw. PP MA 7452 (jeweils 6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.	113
Abb. 90: Zug-Dehnungs-Diagramme von PP-/Cellulosekompositen mit und ohne Polyolefin-b- <i>tert</i> - Butylmethacrylat (basisch aufgepfropft auf die Cellulose) in variablen Anteilen bzw. PP MA 7452 (6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.....	113
Abb. 91: Infrarotspektren vom Rückstand verschieden behandelter Komposite in der Soxlet-Hülse nach 24h Extraktion mit Xylol. Als Vergleich ist ebenso ein Spektrum eines hydrierten Blockcopolymers abgebildet.....	114
Abb. 92: GPC-Kurven der bei der Extraktion herausgelösten Polymere und des eingesetzten Polypropylens als Vergleich.....	116
Abb. 93: ¹ H-NMR-Spektren von Poly- <i>t</i> -BMA unbehandelt und umgeestert mit Cyclohexanol (mithilfe von KOH bzw. Pyridin).	117
Abb. 94: FTIR-Spektren von <i>t</i> -BMA unbehandelt und umgeestert mit Cyclohexanol (mithilfe von KOH bzw. Pyridin).	117

Abb. 95: Zug-Dehnungs-Diagramme von PP-/Cellulosekompositen mit und ohne Polyolefin- <i>b-tert</i> -Butylmethacrylat (sauer aufgepfropft auf die Cellulose) bzw. PP MA 7452 (jeweils 6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.	119
Abb. 96: Wasseraufnahme von PP-/Cellulosekompositen mit und ohne Polyolefin- <i>b-tert</i> -Butylmethacrylat (sauer aufgepfropft auf die Cellulose) bzw. PP MA 7452 (jeweils 6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.	120
Abb. 97: REM-Aufnahmen von Bruchflächen der Probekörper aus Zug-Dehnungs-Experimenten (bei Raumtemperatur). Komposit mit Blockcopolymeren sauer aufgepfropft auf die Cellulose (oben) und mit PP MA 7452 (unten).	121
Abb. 98: Zug-Dehnungs-Diagramme von gequollenen PP-/Cellulosekompositen mit und ohne Polyolefin- <i>b-tert</i> -Butylmethacrylat (sauer aufgepfropft auf die Cellulose) bzw. PP MA 7452 (jeweils 6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.	122
Abb. 99: Hysterese des gequollenen Komposits mit sauer aufgepfropftem 317H.	123
Abb. 100: Morphologie eines Komposits aus Polypropylen und Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM). ^[214]	124
Abb. 101: Mechanische Eigenschaften (E-Modul, Zugfestigkeit und Dehnung bei Zugfestigkeit) von Polyethylen-/Weichholzkompositen mit unterschiedlichen Blockcopolymeren als Haftvermittler in Abhängigkeit von der Haftvermittler-konzentration.	127
Abb. 102: Zug-Dehnungs-Diagramme von PE-/Weichholzkompositen mit und ohne Haftvermittler (6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.	128
Abb. 103: Zug-Dehnungs-Diagramme von PE-/Cellulosekompositen mit und ohne Anhydrid als Haftvermittler bzw. PE MA 4351 (jeweils 6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.	130
Abb. 104: Zug-Dehnungs-Diagramme von PE-/Cellulosekompositen mit und ohne Polyolefin- <i>b-tert</i> -Butylmethacrylat (basisch aufgepfropft auf die Cellulose) bzw. PE MA 4351 (direkt zugegeben), jeweils 6 Gew.-%, verarbeitet bei 190 °C.	132

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Errechneter Anteil an der jeweiligen Verknüpfungsart im Polybutadien in Abhängigkeit von dem benutzten Lösemittel sowie weitere Charakteristika der Polymere.....	52
Tab. 2: Hydrierungsgrade der Modellpolymere hPBd 1,2 und hPBd 1,4.	53
Tab. 3: Mittels GPC ermittelte Werte für das anionisch hergestellte Poly- <i>tert</i> -Butylmethacrylat.	57
Tab. 4: Verschiedene synthetisierte Blockcopolymere, ihre Zusammensetzung und Molmassen.	69
Tab. 5: Komposite aus Polypropylen und Weichholz (60 Gew.-%) mit Polyolefin-b-Poly- <i>tert</i> -Butylmethacrylat als Haftvermittler.....	82
Tab. 6: Komposite aus Polypropylen und Cellulose (60 Gew.-%) mit Polyolefin-b-Poly- <i>tert</i> -Butylmethacrylat oder PP MA 7452 als Haftvermittler.	88
Tab. 7: Komposite aus Polypropylen bzw. Polyethylen und Cellulose (50 Gew.-%) mit Polyolefin-b- <i>tert</i> -Butylmethacrylat oder PP MA 7452 als Haftvermittler.	96
Tab. 8: Komposite aus Polypropylen Weichholz (60 Gew.-%) mit Polyolefin-b- <i>tert</i> -Butylmethacrylat, Polyolefin-b-Methacrylsäure oder PP MA 7452 als Haftvermittler (mit H als Index für hydrierte und S für hydrolysierte Blockcopolymere).....	109
Tab. 9: Komposite aus Polypropylen und mit auf Cellulose basisch aufgepfropften Blockcopolymeren bzw. mit kommerziellem Haftvermittler, welcher direkt zugegeben wurde.....	112
Tab. 10: Komposite aus Polyolefin und mit auf Cellulose sauer aufgepfropften Blockcopolymeren bzw. mit kommerziellen Haftvermittlern.	118
Tab. 11: Komposite aus Polyethylen und Weichholz (60 Gew.-%) mit Polyolefin-b-Poly- <i>tert</i> -Butylmethacrylat oder PE MA 4351 als Haftvermittler.....	126
Tab. 12: Komposite aus Polypropylen bzw. Polyethylen und Cellulose (50 Gew.-%) mit Polyolefin-b- <i>tert</i> -Butylmethacrylat oder PP MA 7452 bzw. PE MA 4351 als Haftvermittler.	129
Tab. 13: Komposite aus Polyolefin und mit auf Cellulose basisch aufgepfropften Blockcopolymeren bzw. mit kommerziellen Haftvermittlern.....	131
Tab. 14: Zusammensetzung der Blöcke der beiden Blockcopolymere und ihre Molmasse.	131

1. Einleitung und Motivation

Polymere sind ein fester Bestandteil unserer Welt. Ohne sie wäre unser Alltag undenkbar. Es lässt sich heute kaum ein Gegenstand in unserem Umfeld finden, der ohne den Einsatz von Polymeren hergestellt wird. Dies ist nicht weiter verwunderlich, wenn man die Vorteile von Kunststoffen bedenkt. Sie sind sehr gut verarbeitbar, leicht, günstig und auf jede erdenkliche Anwendung anpassbar. Sei es als einfaches Verpackungsmaterial^[1] und Fasern für die Bekleidung^[2] oder als Hightech-Anwendungen in der Autoindustrie^[3, 4], druckbarer Elektronik^[5, 6] und dem Flugzeugbau^[7-9]. Bei allen diesen Vorteilen haben die Polymere aber einen entscheidenden Nachteil. Mit wenigen Ausnahmen sind sie alle Produkte der Erdölindustrie. Kurzfristig bewirkt dies zunächst einen Preisanstieg für die Kunststoffe, da auch der Erdölpreis kontinuierlich in die Höhe steigt^[10]. Langfristig wird es zur Verknappung des Erdöls kommen, und somit auch der darauf basierten Produkte wie der Polymere. Die sich dabei stellende Frage ist nicht ob, sondern wann dieser Fall eintritt. Studien gehen vom Erreichen der Maximalen Fördermenge zwischen 2015 und 2025^[11-13] aus. Ein weiterer, nicht unproblematischer Aspekt des Erdöls als Basis für Polymere ist dessen Einfluss auf die Umwelt. Da die meisten Kunststoffe trotz des Recyclings der Verbrennung zugeführt werden, wird das in Erdöl gespeicherte CO₂ freigesetzt. Dieses ist verantwortlich für den Treibhauseffekt, welcher im zentralen Blickfeld der heutigen Umweltschutz-bestrebungen liegt. Eine Reduktion der CO₂-Emissionen gilt heute als einer der wichtigsten Aspekte des Umweltschutzes^[14, 15].

Um Erdöl als Basis für Polymere zu ersetzen, wandten sich viele Forschungsanstrengungen den nachwachsenden Rohstoffen zu. Diese sind aufgrund ihrer Natur, wenn weise gewählt, nahezu unbegrenzt vorhanden. Auch sind sie aus Sicht des Umweltschutzes vorteilhaft, da sie beim Wachsen CO₂ aus der Atmosphäre binden und somit im Falle einer Verbrennung nur das vorher gespeicherte freisetzen. Bei der Gewinnung der nachwachsenden Rohstoffe muss jedoch vor allem auf Nachhaltigkeit geachtet werden. Es können bei falschen Herangehensweisen Probleme mit Monokulturen und der damit verbundenen Auslaugung der Böden, mit der Rodung von Waldgebieten und dem Wegfall von Agrarfläche entstehen. Alle diese Punkte müssen beachtet werden, damit auch tatsächlich ein Nutzen für die Umwelt und die Menschheit entsteht^[16-18].

Es gibt zwei grundsätzliche Wege, nachwachsende Rohstoffe für den Einsatz in Polymeren zugänglich zu machen. Zum einen besteht die Möglichkeit aus ihnen Grundchemikalien zu gewinnen, aus denen wiederum Polymere aufgebaut werden. Besonders vielversprechend sind dabei Polymere auf Basis von Stärke, aber auch das Lignin steht im Mittelpunkt aktueller Forschungen^[19-22]. Dieser Weg ist sicherlich zukunftssträftig, doch noch nicht zu Gänze ausgereift. Bisher sind nur einzelne Polymere auf diese Weise zugänglich, die zum Teil vergleichsweise hochpreisig sind.

Eine weitere Möglichkeit zur Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen ist ihr Einsatz als Naturfaser. Diese können als Additive in Polymerkompositen eingesetzt werden. Dabei beschränken sich die Naturfasern nicht auf reine Füllstoffe zur Streckung der Polymere, wie Holzmehl, sondern bringen interessante, vor allem verstärkende Eigenschaften mit sich, besonders wenn komplexere Fasern wie Jute, Sisal, Flachs oder Hanf eingesetzt werden^[23-25]. Zwar wird der Einsatz von Erdöl dadurch nicht vollständig verhindert, aber stark eingeschränkt, es sind Füllgrade von bis zu 80% Naturfaser möglich^[23]. Weitere Vorteile sind das geringe Gewicht und die niedrigen Kosten der Füllstoffe^[26, 27]. Auch ist nicht zu unterschätzen, dass Kunststoff verarbeitende Betriebe ihre Produktionsweise nicht

umstellen müssen. Sie können weiterhin ihre gewohnten Polymere z.B. durch Extrusion oder Spritzgießen verarbeiten, lediglich der Zusatz von Additiven wird angepasst^[28].

Heute können die Polymer-/Naturfaserkomposite bereits in zahlreichen Anwendungen gefunden werden. Vor allem im Außenbereich als Terrassendielen werden die so genannten Wood-Plastic-Composites (WPC - mit Holzmehl gefüllte Polymere) eingesetzt. Aber auch für Hausverkleidung finden die Polymer-/Naturfaserkomposite immer mehr Zuspruch, hier werden die Naturfasern aber als Verstärker und nicht als billige Füllstoffe eingesetzt (Abb. 1). Ebenso zählen andere Bereiche wie Automobilinnenverkleidungen oder sogar Musikinstrumente zu den Wachstumsfeldern für den Einsatz von naturfasergefüllten Polymeren^[29].



Abb. 1: Anwendungsbeispiele für Polyolefin-/Naturfaserkompositen (WPC). ^[30-32]

Die ersten Polymere, die mit Naturfasern gefüllt wurden, waren Harze (Formaldehyd-, Melamin-Epoxidharz), sie wurden mit den Fasern gemischt, in Form gebracht und ausgehärtet. Das älteste Anwendungsbeispiel reicht in die ersten Jahre des 20. Jahrhunderts, es handelte sich dabei um das gefüllte Bakelit^[33]. Heute werden vor allem Polyolefine als Matrixmaterialien für die Naturfasern eingesetzt, allen voran das Polypropylen, etwas seltener das Polyethylen^[23]. So erhaltene Komposite haben den Vorteil, thermoplastisch verarbeitbar zu sein. Da sie heute den größten und bedeutendsten Anteil der naturfaserverstärkten Polymere darstellen, werden diese im Folgenden näher beschrieben.

Polyolefin-/Naturfaserkomposite haben trotz der mannigfaltigen Vorteile einen entscheidenden Nachteil: Allen Naturfasern ist gemein, dass sie zu einem großen Teil aus Cellulose aufgebaut sind. Dies kann anhand von Holz veranschaulicht werden: In

Abb. 2 wird der Aufbau von Holz schematisch dargestellt. Das Grundgerüst des Holzes besteht aus Fasern, die aus dünnen Fibrillen zusammengesetzt sind. Die Fibrillen ihrerseits bestehen aus Cellulosemolekülen:

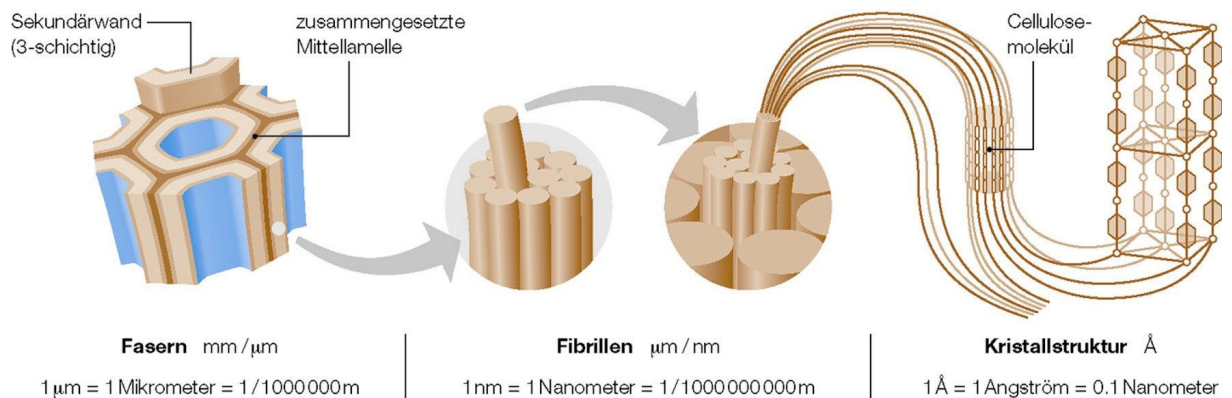


Abb. 2: Aufbau von Holzfasern.^[34]

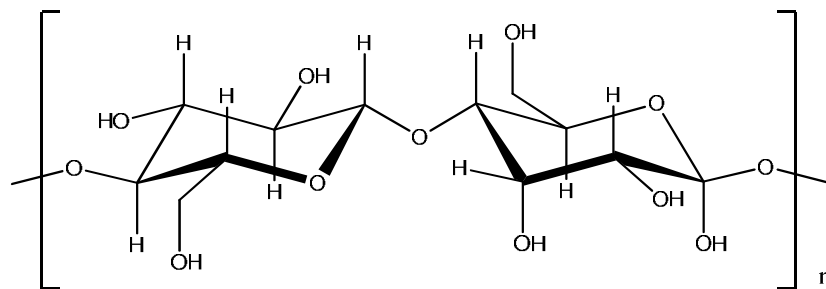


Abb. 3: Chemischer Aufbau von Cellulose.

Betrachtet man nun die Cellulose (Abb. 3), so fällt einem sofort ihr hydrophiler Charakter auf. Dieser führt zu Unverträglichkeiten mit den hydrophoben Polyolefinen in den Kompositen^[35]. Diese Unverträglichkeit verhindert eine Anbindung der Fasern an die Polymermatrix, was zu einer schlechten Kraftübertragung führt und somit potentielle Bruchstellen in den Kompositen erzeugt^[36]. Zudem führen die freien Hydroxylgruppen zu einer hohen Wasseraufnahmefähigkeit, was die mechanischen Eigenschaften der Komposite noch weiter herabsetzt^[37, 38]. Dieses Verhalten wird in Abb. 4 für Polyolefin-/Naturfaserkomposite veranschaulicht.

Um die Unverträglichkeit der Polyolefin-/Naturfaserkomposite zu beseitigen, gibt es eine Vielzahl von Ansätzen. Einige Beispiele hierfür sind die Coronabehandlung der Komposite^[39], der Einsatz von m-Phenylen-Bismaleimid^[40, 41], Silanen und Polymethylen-Polyphenylisocyanaten^[42, 43]. Die Coronabehandlung ist vor allem bei der Verarbeitung von Folienmaterialien heute der Stand der Technik^[44, 45], sie wird dazu genutzt, die Oberflächenenergie und die Acidität bzw. die Basizität von hydrophoben Polymeren zu erhöhen^[46, 47]. Dadurch wird die Adhäsion zu hydrophilen Beschichtungen, wie z.B. Druckfarben, erhöht, diese können aufgebracht werden, ohne Gefahr zu laufen, nach kurzer Benutzung wieder abzublättern. Der gewünschte Effekt wird bei diesem Verfahren durch eine Hochspannungs-Entladung erreicht. Das dabei erzeugte Plasma bewirkt heute noch immer nicht ganz verstandene Oxidationsprozesse und die damit verbundene Modifikation der Oberfläche. Diese Oberflächenmodifikation ist im Fall von Kompositen leider problematisch, da die Polyolefinmatrix nur eine sehr geringe Oberfläche hat. Die Coronabehandlung erreicht somit nur einen geringen Bruchteil der Polymerketten und ist an dieser Stelle nahezu wirkungslos. Es wurden auch Untersuchungen durchgeführt, die zum Ziel hatten, die Cellulosefasern selbst zu behandeln, da hier zum einen das spezifische Volumen höher ist, und zum anderen, ähnlich wie bei Polymerfolien, die spätere Kontaktoberfläche modifiziert wird. Hier ist aber der eigentliche haftvermittelnde Effekt der Coronabehandlung, die Erhöhung der Acidität bzw. der Basizität, genau kontraproduktiv, da das Polyolefin unpolar ist, lediglich die dispersen Wechselwirkungen werden aufgrund der Erhöhung der dispersiven Komponente der Oberflächenenergie verstärkt^[39]. Zu dieser schwachen Haftvermittlung kommen noch Nachteile wie komplizierte Prozessführung, verbunden mit kurzen Verarbeitungsfenstern, unerwünschte Ozonbildung und eine Schädigung der Naturfasern^[46, 48].

Der Einsatz von Alkoxysilanen als Haftvermittler hat seinen Ursprung in der Einarbeitung von anorganischen Partikeln und Fasern in Polymere. Die Silane sind dabei in der Lage, durch Abspaltung von Alkoholen eine Bindung an eine Hydroxyfunktion auszubilden und gleichzeitig über eine reaktive Gruppe eine Verbindung mit der Polymermatrix einzugehen. Es wurden zahlreiche Versuche durchgeführt, diese Verbindungsklasse zum Einsatz in Polyolefin-/Naturfaserkompositen zu bringen. Die Ergebnisbandbreite variiert dabei von recht erfolgreich bis hin zur Verschlechterung der Eigenschaften, abhängig von Polymer, Faser und Silan^[23, 42, 43, 49]. Trotz der teilweise recht guten Ergebnisse haben sich die Silane in Polyolefin-/Naturfaserkompositen nicht durchgesetzt, obwohl sie in anderen Anwendungsgebieten das Material der Wahl sind. Ähnliches gilt für die meist parallel dazu untersuchten Polymethylen-Polyphenylisocyanate.

Ein weiteres Beispiel für eine Haftvermittlung in Polyolefin-/Naturfaserkompositen ist das Aufpfropfen des Matrixpolymers auf die Cellulosefaser^[50-53]. Dies führt zwar in den meisten Fällen zu recht guten Ergebnissen, setzt aber radikalisch polymerisierbare Monomere voraus, was im Fall von Polypropylen nicht gegeben ist.

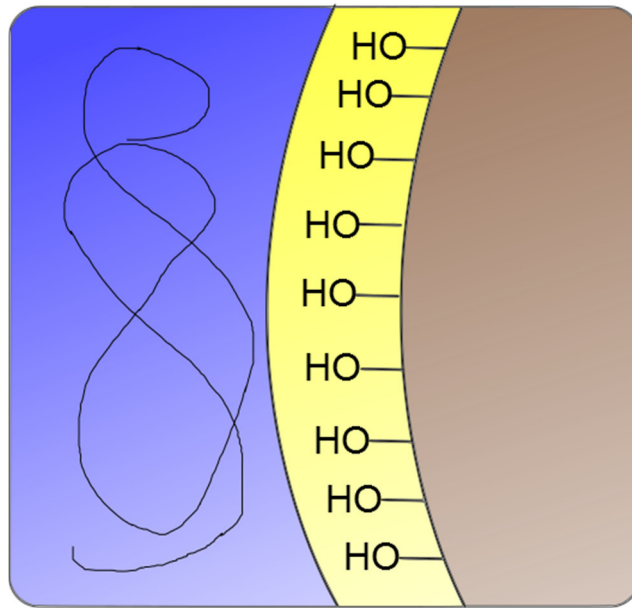


Abb. 4: Darstellung der Grenzfläche zwischen einer Naturfaser (braun) und einem Polyolefin (blau). Der gelbe Bereich symbolisiert die hydrophile Faseroberfläche mit den darin enthaltenen Hydroxyfunktionen. In der Polyolefinphase ist eine beispielhafte Polymerkette eingezeichnet.

Bei Polyolefin-/Naturfaserkompositen haben sich heute vor allem Haftvermittler aus Polyolefinketten mit radikalisch aufgepfropftem Maleinsäureanhydrid durchgesetzt (Abb. 5)^[54-57]. Diese können über eine Reaktion der Maleinsäureanhydride mit den Alkoholfunktionen der Cellulose eine kovalente Bindung an die Naturfaser eingehen (Abb. 6). Diese sehr effiziente Wechselwirkung erlaubt es dem Polyolefinrückgrat die Naturfaser mit einer hydrophoben Schicht zu umhüllen. Diese Schicht ist verträglich mit der Polyolefinmatrix, das Kompatibilitätsproblem wird reduziert (Abb. 7)^[58-61]: Die beschriebenen Eigenschaften machen die maleinierten Polymere zu den aktuell besten kommerziell erhältlichen Haftvermittlern. Ein weiterer Pluspunkt dieser Verbindungsklasse ist die verhältnismäßig leichte und somit auch günstige Herstellbarkeit, was für den großtechnischen Einsatz ein nicht zu unterschätzender Vorteil ist^[62].

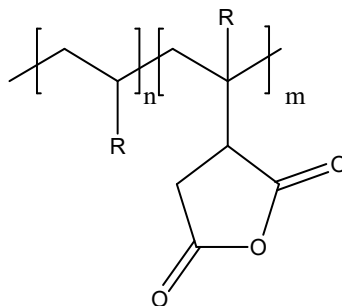


Abb. 5: Polyolefin-*g*-Maleinsäureanhydrid.

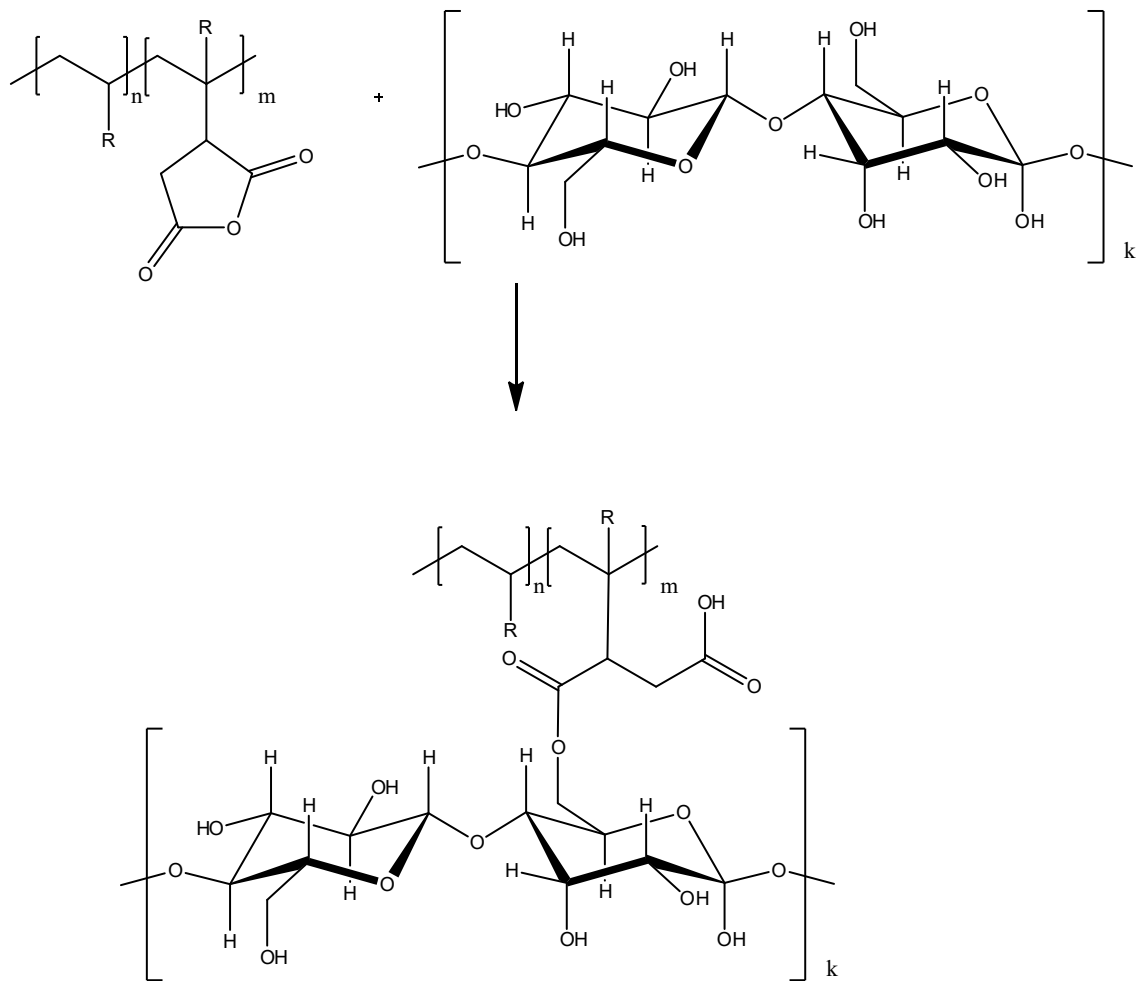


Abb. 6: Reaktion des Polyolefin-g-Maleinsäureanhydrids mit der Cellulose.

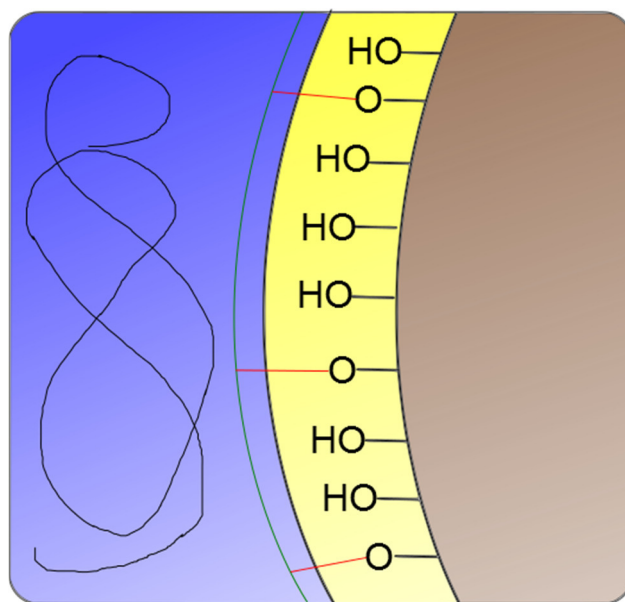


Abb. 7: Polyolefin-/Naturfasergrenzfläche (v Abb. 4) mit einem Haftvermittler, bestehend aus einem Polyolefinbackbone (grün) mit aufgepfropftem Maleinsäureanhydrid (rot).

Trotz der Effektivität der maleinierten Polyolefine besteht noch ein deutliches Verbesserungspotential. Auf Grund der sehr schlechten Homopolymerisierbarkeit von Maleinsäureanhydrid wird in den meisten Fällen nur ein Monomer an das Backbone-Polymer gebunden. Dadurch können die Haftvermittler sich nur eng um die Naturfasern herumlegen, es finden lediglich Van-Der-Waals-Wechselwirkungen mit der Polyolefinmatrix statt. Die Haftvermittler sind nicht in der Lage, mit der Matrix zu verschlaufen oder im Idealfall sogar zu kristallisieren. Dies würde jedoch die mechanischen Eigenschaften der Komposite voraussichtlich deutlich verbessern. Ein weiterer Schwachpunkt ist die mangelhafte Absättigung der Hydroxyfunktionen der Cellulose. Durch die geringe Pfropfdichte der Maleinsäureanhydrideinheiten können nur wenige Hydroxyfunktionen mit diesen abreagieren, während andere von dem Polyolefinrückgrad abgeschirmt werden. Dies zeigen auch Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften von Polyolefin-/Naturfaserkompositen, die mit unterschiedlichen Konzentrationen von maleinierten Polyolefinen kompatibelisiert wurden: Ab bereits geringen Konzentrationen von 2 % zeigt sich keine weitere Verbesserung mehr, was auf eine maximale Belegung der Faser Oberfläche mit Haftvermittlern bei dieser Konzentration hinweist^[25, 58]. Andere Untersuchungen zeigen, dass maleiniertes Polypropylen nicht in der Lage ist, alle OH-Gruppen der Faser Oberfläche zu substituieren^[63]. Diese Alkoholfunktionen stehen der unerwünschten Wasseraufnahme weiterhin zur Verfügung.

Eine Lösung dieser Probleme könnte der Einsatz von Blockcopolymeren als Haftvermittler bieten, bei denen die funktionellen Gruppen nicht wie beim Maleinsäureanhydrid gepfropftem Polyolefin statistisch über die Polyolefinkette verteilt, sondern konzentriert an einem Kettenende vorliegen. Werden die Blöcke so gewählt, dass der erste kompatibel mit der Polyolefinmatrix ist und der zweite, genügend lange Block, aus Monomeren besteht, die mit der Cellulose reagieren können, findet sowohl eine Verschlaufung mit der Matrix als auch eine ausreichende Absättigung der Hydroxyfunktionen statt (Abb. 8). Solche Haftvermittler sollten in der Lage sein, herausragende Ergebnisse zu erzielen.

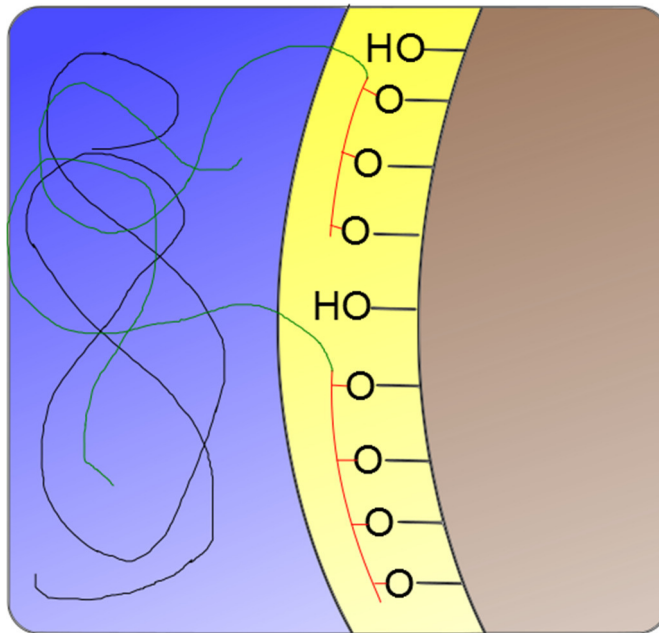


Abb. 8: Polyolefin-/Naturfasergrenzfläche (v. Abb. 4) mit einem Blockcopolymer aus einem Polyolefin-(grün) und einem Poly-*tert*-Butylmethacrylat-Block(rot) als Haftvermittler.

Wie aus dem zuvor Dargestellten hervorgeht, besteht die dringende Notwendigkeit zur Entwicklung von Blockcopolymeren für den Einsatz als Haftvermittler in Polyolefin-/Naturfaserkompositen sowie eine Untersuchung ihrer Einsatzmöglichkeiten in diesen Systemen. Auf diese Weise könnte eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und die Herabsetzung der Wasseraufnahme in diesen Kompositen erzielt werden.

Das primäre Ziel dieser Arbeit war daher die Synthese von Blockcopolymeren, die für den Einsatz als Haftvermittler geeignet sein sollten sowie deren anschließende Charakterisierung. Des Weiteren sollten diese Blockcopolymere in Kompositen aus Polyolefinen und Naturfasern zum Einsatz kommen, um ihre haftvermittelnden Eigenschaften zu untersuchen und zu optimieren. Für diese Untersuchungen sollten vor allem mechanische Prüfungen herangezogen werden, die die Eigenschaften von Kompositen hinreichend beschreiben können.

Um zu entscheiden, welche Monomere als Bausteine für die gesuchten Blockcopolymere ausgewählt werden sollten, hilft ein Blick auf die bereits bestehenden Pfropfcopolymersysteme. Da diese ihre grundsätzliche Anwendbarkeit bereits in zahlreichen Untersuchungen unter Beweis gestellt haben, und lediglich ihre Molekülarchitektur sie daran hindert, das volle Potential zu entfalten, sollten die in ihnen zum Einsatz kommenden Monomere sehr wohl geeignet sein, um ein als Haftvermittler geeignetes Blockcopolymer aufzubauen. Die betrachteten Pfropfcopolymere bestehen aus einem Polyolefinbackbone und aus an dieses aufgepfropftem Maleinsäureanhydrid. Leider sind diese beiden Polymere nicht mittels anionischer Polymerisation zugänglich, ein Blockcopolymer kann somit nicht direkt aufgebaut werden. Es gibt aber einen eleganten Ausweg: die polymeranaloge Umsetzung von Polybuten-*b-tert*-Butylmethacrylat und Polyethylen-*b-tert*-Butylmethacrylat zu dem gewünschten Produkt.

Diese Blockcopolymere sind aufgrund ihrer chemischen Struktur prädestiniert für den Einsatz als Haftvermittler. Der *tert*-Butylmethacrylat-Block sollte in der Lage sein, an die Hydroxylgruppen anzuknüpfen, und das in einem Ausmaß, das ein Aufquellen der Naturfasern erfolgreich verhindert, und ihre Einsatzfähigkeit im Außenbereichen wesentlich verbessert. Dabei dient das eingesetzte *tert*-

Butylmethacrylat als ein gut händelbarer Precursor für das Säureanhydrid, welches sich idealerweise insitu erzeugen lässt und für eine chemische Bindung an die Naturfasern sorgt. Der Polyolefinteil der Blockcopolymere, welcher durch die Hydrierung des Polybutadiens entsteht, eignet sich bestens für eine Verschlaufung mit der Polymerphase der Composite, hier sollte eine gute Kraftübertragung und damit eine Verbesserung der haftvermittelnden Eigenschaften gegenüber herkömmlichen Haftvermittlern stattfinden. Dieser Block wird über den Schritt der Hydrierung von Polybutadien hergestellt. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, Blockcopolymere aus Bausteinen zu generieren, die dafür normalerweise nicht zugänglich sind.

Der folgende Theorieteil zeigt ausführlich, warum dieser Weg gut geeignet ist, das angestrebte Ziel zu erreichen.

Die folgenden Ausführungen zu den theoretischen Hintergründen von Blockcopolymeren sollen verdeutlichen, wie ein Blockcopolymer mit diesen strukturellen Merkmalen generell aufgebaut werden kann und wie sich die gewählte Synthesestrategie daraus ableitet.

2. Theoretischer Teil

2.1. Synthese von Blockcopolymeren

Für die Herstellung von Blockcopolymeren gibt es zahlreiche synthetische Möglichkeiten. Diese lassen sich in zwei grundsätzliche Verfahren unterteilen. Es können sowohl verschiedene Monomere sequentiell polymerisiert als auch endfunktionalisierte Polymere gekoppelt werden. Die Voraussetzung für die sequentielle Polymerisation ist eine lebende bzw. quasi lebende Polymerisation, bei der es weder zu Abbrüchen noch zu Übertragungen kommt^[64]. Vertreter dieser Variante sind die anionische und die kationische Polymerisation, die kontrollierte radikalische Polymerisation^[a], die lebende ringöffnende Polymerisation, die lebende Ringöffnungsmetathese-Polymerisation und die lebende Metallocen-katalysierte-Polymerisation. Darüber hinaus sind Kombinationen verschiedener Methoden bekannt. So kann z.B. ein Homopolymer mit einer entsprechenden Endfunktionalisierung als ein Makromonomer in der Stufenpolymerisation eingesetzt werden, die nicht lebend zu sein braucht^[65-69]. Im Rahmen dieser Arbeit bietet sich das hier beschriebene Verfahren allerdings nicht an. Da die als Haftvermittler ausgesuchten Blockcopolymere über einen Polyolefin-Block verfügen müssen, würde diese Methode ein endfunktionalisiertes Polyolefin benötigt, welches dann als Makromonomer fungieren kann. So ein endfunktioniertes Polyolefin lässt sich aber nur aufwendig, mit Hilfe speziell zugeschnittener Katalysatoren herstellen, was einen großen Mehraufwand bedeutet^[70].

Um zu demonstrieren, welche sequentielle Polymerisationsmethode für die Synthese der angestrebten Haftvermittler am besten geeignet ist, werden die einzelnen Polymerisationsarten etwas näher betrachtet. Vor allem die anionische Polymerisation bietet den klassischen und am häufigsten genutzten Weg zur Herstellung von Blockcopolymeren. Da sie für diese Arbeit von zentraler Bedeutung ist, wird auf sie im später folgenden Abschnitt genauer eingegangen. Die zweite ionische Polymerisationsart ist die der Carbokationen. Diese ist wesentlich anspruchsvoller als die anionische Polymerisation, vor allem auf Grund der unerwünschten Übertragungsreaktion von β -Protonen auf das Monomer. Dies macht es sehr schwer, lebende Systeme zu erzeugen, da die Übertragung diese zunichtemacht. Eine zufriedenstellende Lösung dieses Problems wurde erst in den achtziger Jahren erzielt^[71-74]. Die kationische Polymerisation von Olefinen kann allerdings nicht durchgeführt werden, da die Stabilisierung des lebenden Kettenendes, des Carbokations, nicht im ausreichenden Maße erfolgen kann. Obwohl diese Methode einige Vorteile mit sich bringt, wie unter anderem die Möglichkeit, für die anionische Polymerisation unzugängliche Monomere zu verwenden, birgt sie auch einige Nachteile. So stellt sie hohe Ansprüche an das verwendete System (Initiatoren, Reaktionsbedingungen, Additive) und hat nach dem vollständigen Verbrauch der Monomere verhältnismäßig kurze Lebenszeiten der aktiven Ketten^[75, 76]. Trotz dieser Nachteile steht die kationische Polymerisation im Mittelpunkt aktueller Untersuchungen und Anwendungen.

[a]Die Bezeichnungen „pseudo“, „kontrolliert“ wie auch „quasi“ dienen dazu, die lebende radikalische Polymerisation von der „klassischen“, lebenden ionischen Polymerisation abzugrenzen. Da die LRP jedoch alle Kriterien der lebenden Polymerisation erfüllt^[64], sind diese Bezeichnungen nicht unumstritten^[76, 77].

Eine weitere wichtige Methode zur Herstellung von Blockcopolymeren ist die kontrollierte radikalische Polymerisation. Die Abbruchreaktion verläuft hier nach einem bimolekularen Mechanismus. Es müssen sich also immer zwei Radikale treffen, um einen Abbruch – ob durch Rekombination oder Disproportionierung – zu vollziehen. Dies wird bei der „pseudo“-lebenden radikalischen Polymerisation (LRP) unterbunden, indem das freie Radikal in einem Gleichgewichtsschritt in eine so genannte „schlafende“ Spezies überführt wird, indem es mit einer der Initiator-komponenten reagiert (Abb. 9).

Die Polymerisation erfolgt dadurch zwar nur beim Rückschritt in die aktive Spezies, jedoch wird auf diese Weise die Konzentration an freien Radikalen so weit herabgesenkt, dass keine Abbruchreaktionen zustande kommen. Des Weiteren unterbindet die Initiator-komponente auch die Übertragungsreaktionen, was für den lebenden Charakter entscheidend ist^[78-81].

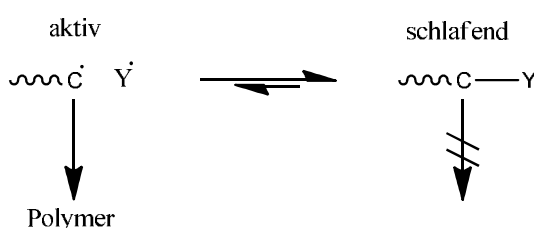


Abb. 9: Gleichgewicht zwischen der aktiven und der schlafenden Spezies in der lebenden radikalischen Polymerisation.^[82]

Innerhalb der kontrollierten radikalischen Polymerisation gibt es unterschiedliche Varianten, die das Gleichgewicht zwischen der aktiven und der schlafenden Spezies auf eine jeweils andere Weise erreichen. Zu den wichtigsten zählen die Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (ATRP)^[83-85], die Nitroxid-vermittelte-(radikalische)-Polymerisation (NM(R)P)^[86-88] und der Reversible-Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Prozess (RAFT)^[89-91]. Wichtig ist hierbei, dass die Monomere radikalisch polymerisiert werden können. Das ist bei Polypropylen gar nicht und bei Polyethylen nur unter erheblichem apparativem Aufwand (Hochdruck) möglich, weshalb auch diese Methode für die Synthese der Blockcopolymeren nicht in Frage kommt.

Eine Vielzahl unterschiedlicher Blockcopolymere lässt sich durch die Ringöffnende-Metathese-Polymerisationen herstellen. Hier können vor allem cyclische Olefine wie Norbornen oder Cyclobuten^[92-94] aber auch cyclische Ether und Lactone^[95, 96] umgesetzt werden. Auch die Übergangsmetall-katalysierte-Polymerisation von Olefinen führt bei Verwendung spezieller Katalysatoren zu Blockcopolymeren. Dabei entstehen vor allem thermoplastische Elastomere^[97]. Eine Synthese von definierten Diblockcopolymeren aus einem unpolaren und einem polaren Block, wie sie für die beschriebenen Haftvermittler benötigt werden, ist mit dieser Methode nicht möglich.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der Blockcopolymere ist die Kombination der einzelnen Polymerisationsarten untereinander. So kann unter Anderem die kationische mit der anionischen Polymerisation kombiniert werden^[98, 99]. Es ist aber auch möglich von der anionischen Polymerisation von Alkenen auf die Metallocen-katalysierte-Polymerisation von MMA zu wechseln und auch so Blockcopolymere zu generieren^[100, 101].

Die letzte bedeutende Methode zur Herstellung von Blockcopolymeren ist die anionische Polymerisation. Diese hat den großen Vorteil, dass sowohl unpolare als auch polare Monomere für diese Polymerisationsart geeignet sind. Damit ist eine Vielzahl von Polymeren auf diesem Weg zugänglich. Leider zählen weder das Polyethylen noch das Polypropylen dazu. Auch die Polymethacrylsäure ist auf diesem Wege nicht direkt herstellbar. Dennoch besteht die Möglichkeit, die gewünschten Blockcopolymere mit Hilfe der anionischen Polymerisation zu erhalten, und zwar über Precursorpolymere. Dabei werden Monomere verwendet, die zum einen für diese Polymerisationsart geeignet sind und zum anderen Polymere ergeben, welche mit Hilfe polymeranaloger Reaktionen in das gewünschte Produkt überführt werden können. Um dieses Prinzip besser verständlich zu machen, wird im Weiteren näher auf die anionische Polymerisation eingegangen.

2.1.1. Anionische Polymerisation

Die anionische Polymerisation ist die bekannteste und zuverlässigste Methode zur Darstellung von Blockcopolymeren. Sie wurde bereits in den frühen Jahren des 20. Jahrhunderts untersucht, dabei sind vor allem zwei Namen von Bedeutung: Schlenk^[102] und Ziegler, welcher als erster den abbruchsfreien anionischen Mechanismus formulierte^[103]. Der Begriff der lebenden anionischen Polymerisation wurde einige Jahrzehnte später von Szwarc definiert^[64, 104]. Er konnte zeigen, dass bei der anionischen Polymerisation lebende Ketten vorhanden sein müssen, welche nach dem Verbrauch eines Monomers ein zweites anlagern können. Spätestens ab diesem Zeitpunkt entwickelte sich die anionische Polymerisation zur Methode der Wahl für definierte Polymere mit einer anspruchsvollen Architektur und engen Molekulargewichtsverteilungen^[105].

Die anionische Polymerisation ist eine Kettenwachstumsreaktion. Die wachsende Spezies wird, wie es schon der Name impliziert, von einem Anion gebildet, welches nach einem nukleophilen Angriff des Initiators am Monomer entsteht. Dieses Anion wird nach der Anlagerung weiterer Monomere stets „neu“ gebildet und reagiert weiter. Am Ende der Polymerisation müssen die lebenden Polymerketten abgebrochen werden, dies geschieht z.B. durch die Zugabe von Methanol. Damit die Bedingungen für die lebende Polymerisation, also das Fehlen von Abbruchreaktionen und Übertragungen, eingehalten werden, muss unter Ausschluss von Luftsauerstoff und protischen Verunreinigungen gearbeitet werden^[106]. Werden diese Randbedingungen befolgt, erhält man ein wohl definiertes Polymer mit einer engen Molekulargewichtsverteilung^[76, 82, 105].

2.1.2. Anionische Initiatoren

Eine Vielzahl unterschiedlicher Initiatoren wurde für den Einsatz in der anionischen Polymerisation untersucht und verwendet. Darunter fallen reine Alkalimetalle, Metallamide, Amide, Cyanide, Hydroxide wie auch viele andere^[107-109]. Alle diese Verbindungen sind in der Lage, eine anionische Polymerisation zu starten, doch haben sich besonders die Lithiumorganyle hervor getan und sich als Standardinitiatoren etabliert. Im Gegensatz zu den schwereren Alkalimetallorganylen sind die Lithiumverbindungen auch in unpolaren Lösemitteln gut löslich, der Grund hierfür ist der kovalente Charakter der Li-C-Bindung^[110, 111]. Dieser erlaubt auch einen Einsatz in Ethern ohne störende Nebenreaktionen. Dabei sind die Lithiumorganyle, im Gegensatz zu z.B. Erdalkalimetallorganylen, aber immer noch sehr reaktiv, was eine breite Auswahl an Monomeren zulässt^[76]. Ein weiterer entscheidender Vorteil ist ihre leichte Herstellbarkeit, Handhabbarkeit und kommerzielle Verfügbarkeit, was nicht zu unterschätzen ist.

Bei der Initiierung kann zwischen zwei grundsätzlichen Mechanismen unterschieden werden. Der erste ist die so genannte Basenaddition, nach der auch die Initiierung durch Lithiumorganyle abläuft. Bei der Initiierung wird die Base an ein Monomermolekül addiert und somit eine einseitig wachsende Polymerkette erzeugt (Abb. 10)^[82].

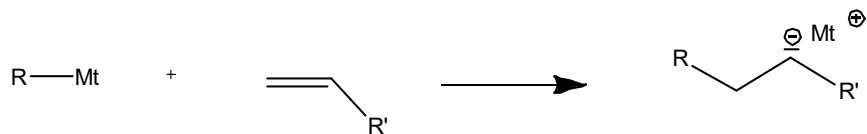


Abb. 10: Anionische Initiierung eines vinylischen Monomers nach dem „Basenaddition“-Mechanismus, als Initiator wird hier ein Metallorganyl verwendet.

Eine weitere Kategorie von Initiatoren startet die anionische Polymerisation nach dem Elektronentransfer-Mechanismus. Ein bekanntes Beispiel für diese Initiatorart stellt das Radikalanion Naphthyl-Natrium dar^[76, 109]. Zunächst muss der Initiator durch eine Elektronenübertragung vom Natrium auf das Naphthalin hergestellt werden. Das Ganze geschieht in einem polaren Lösemittel, (z.B. THF) um das Radikal-Anion zu stabilisieren (Abb. 11).

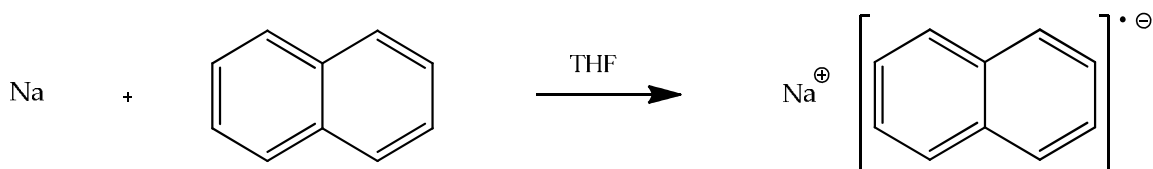


Abb. 11: Ausbildung des Radikalanions Naphthalin-Natrium in einem stabilisierenden Lösemittel.

Anschließend erfolgt der Initiierungsschritt. Dabei wird ein Elektron vom Naphthyl-Natrium auf das Monomer übertragen, welches wiederum zu einem Radikalanion wird. Zwei solcher Radikalanionen können nun rekombinieren und ein Dianion ausbilden, wodurch eine zweiseitig wachsende Polymerkette gestartet wird (Abb. 12).

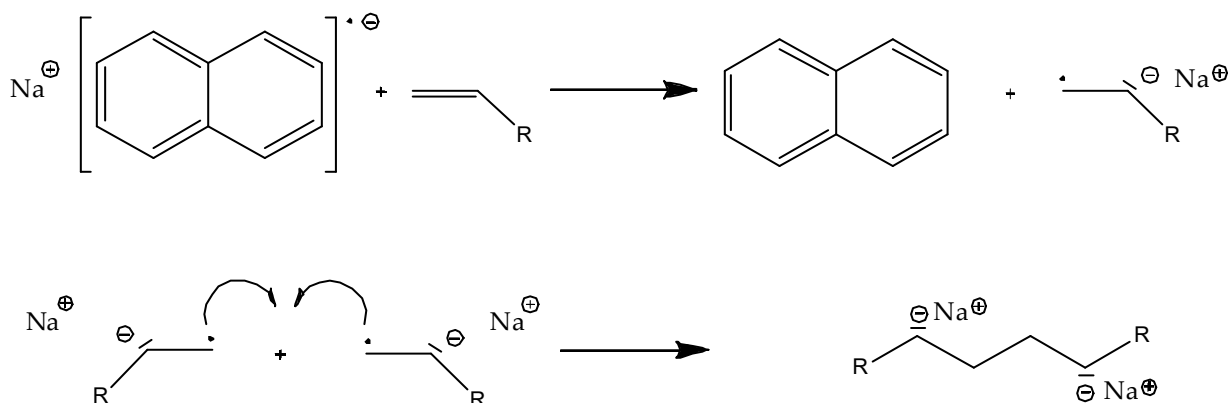


Abb. 12: Anionische Initiierung eines vinylischen Monomers mit Naphthalin-Natrium und die anschließende Dimerisierung zu einem Dianion, einer zweiseitig wachsenden Polymerkette.

Ein entscheidendes Kriterium bei dieser Art von Reaktion ist ein Initiator mit einer höheren Reaktivität als das wachsende Kettenende. Nur so kann gewährleistet werden, dass alle Ketten gleichzeitig gestartet werden, um dann gleichmäßig weiter wachsen zu können. Auf diese Weise erhält man die für anionische Polymerisation typische, enge Molmassenverteilung. Als Maß für die Reaktivität kann hier der pKa-Wert genommen werden, welcher beim Initiator höher sein muss als beim Monomer. Dieses Kriterium gilt im Folgenden auch bei Blockcopolymeren. Beim Monomerwechsel kann die lebende Polymerkette als Makroinitiator betrachtet werden, auch ihr pKa-Wert muss höher sein als der des Monomers des nächsten Blocks. Praktisch wird dieses Problem durch die Wahl der richtigen Reihenfolge der einzelnen Blöcke gelöst^[76].

2.1.3. Kinetik der anionischen Polymerisation

Die anionische Polymerisation zählt zu den so genannten Kettenreaktionen. Sie lässt sich in drei Abschnitte unterteilen: Start, Wachstum und Abbruch. Im ersten Schritt findet die Initiierung statt. Das Anion wird von dem Initiator auf ein Monomer übertragen und damit eine neue wachsende Kette erzeugt. Im zweiten Schritt werden Monomere an die wachsende Polymerkette angelagert. Der letzte Schritt beendet die Polymerisation entweder durch die Zugabe eines Abbruchreagenzes oder durch eine Übertragung – hier bricht die Polymerisation der wachsenden Kette ab, aber das Anion bleibt erhalten und kann eine neue Kette starten. Für den lebenden Charakter der Polymerisation ist es entscheidend, dass Schritt drei nur gewollt herbeigeführt wird und nicht selbstständig, z.B. durch die falsche Wahl der Reaktionsbedingungen und der Reaktionspartner, abläuft.



Abb. 13: Gleichungen zur Beschreibung einzelner Schritte der anionischen Polymerisation. M bezeichnet hier ein Monomer, M_n^- ist eine aktive Polymerkette mit n Wiederholungseinheiten (inklusive des in die Kette eingebauten Initiators), während M_n (s. Anmerkung M_n^-) für eine inaktive, abgebrochene Polymerkette steht. I^- ist die aktive Initiatorspezies, Y ist ein Abbruchsreagenz, X ein Kettenüberträger und X^- die nach der Übertragung entstehende aktive Spezies. k_x steht stets für die jeweilige Geschwindigkeitskonstante.

Da davon ausgegangen wird, dass weder Abbruch noch Übertragung ungewollt stattfinden, was bei den meisten anionischen Polymerisationen – zumindest auf der betrachteten Zeitskala – auch der Fall ist, kann die Polymerisationsgeschwindigkeit wie folgt beschrieben werden^[82, 112, 113]:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M_n^-][M]$$

Der Initiierungsschritt erfolgt bei der Anionischen Polymerisation wesentlich schneller als das Polymerwachstum. Da angenommen wird, dass alle Initiator-moleküle eine wachsende Kette erzeugen, kann die Konzentration $[M_n^-]$ der wachsenden Ketten gleich der eingesetzten Initiator-konzentration $[I]$ gesetzt werden:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[I][M]$$

Durch Integration erhält man:

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right) = k_p[I]t$$

Dabei ist $[M]_0$ die Monomerkonzentration zum Zeitpunkt $t=0$ und $[M]_t$ die Monomerkonzentration zur Zeit t . Trägt man nun $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right)$ gegen die Zeit auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung $k_p[I]$ (Abb. 14). Da $[I]$ bekannt ist, kann k_p auf diese Weise ermittelt werden^[114, 115]. Diese Auftragungsart verdeutlicht auch den Einfluss des Initiators auf den Polymerisationsgrad, je mehr Initiator eingesetzt wird, desto kleiner ist der Polymerisationsgrad. Der Umsatz der Reaktion pro Zeit wird hingegen bei einer Erhöhung der Initiator-konzentration größer.

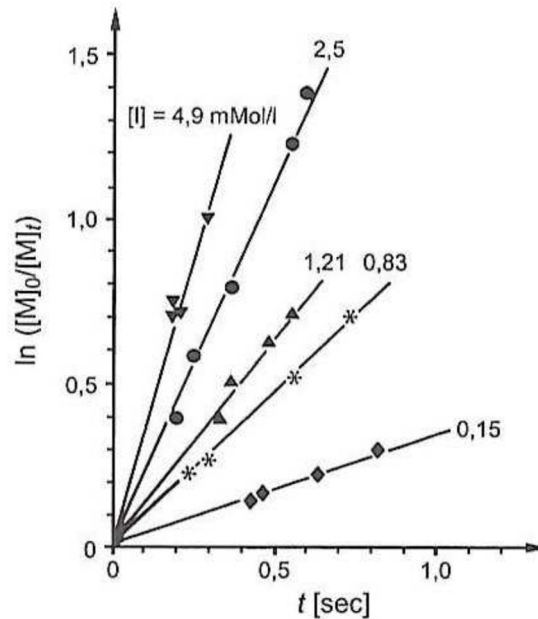


Abb. 14: Zeit-Umsatz-Kurven für die anionische Polymerisation von Styrol in THF.^[114]

2.1.4. Molekulargewichtsverteilung

Eine der herausragendsten Eigenschaften anionisch hergestellter Polymere ist ihre niedrige Polydispersität bzw. der Polidispersitätsindex (PDI). Die Polydispersität ist definiert als der Quotient aus M_w (gewichtsmittleres Molekulargewicht) und M_n (zahlenmittleres Molekulargewicht):

$$PDI = \frac{M_w}{M_n}$$

Die Polydispersität liefert eine Aussage über die Breite der Molekulargewichtsverteilung. Im Fall von $PDI=1$ sind alle Polymerketten gleich lang, je größer die Polydispersität wird, desto breiter ist auch die Molekulargewichtsverteilung der Ketten eines Polymers. Bei der anionischen Polymerisation ist der PDI nahezu 1, während er bei der freien radikalischen mindestens 2 beträgt. Die Polydispersität eines Polymers ist eine wichtige Materialeigenschaft, so können viele morphologische Phänomene wie die einheitliche Gleichgewichtsmorphologie nur bei einer niedrigen Polydispersität beobachtet werden. Aber auch im technischen Einsatz spielt die Polydispersität eine wichtige Rolle. So werden z.B. beim Einsatz von Polymeren als Standards (z.B. für die Gelpermeationschromatographie) Ketten definierter, gleicher Länge benötigt. Dies kann nur erreicht werden, indem eine Polymerisationsart zum Einsatz kommt, die eine sehr geringe Polydispersität generiert^[82, 116]. Auch bei der großtechnischen Synthese wird auf die Polydispersität geachtet, wenn auch hier große Werte benötigt werden, da

Makromoleküle mit unterschiedlicher Kettenlänge unterschiedliche mechanische Eigenschaften zu dem Polymer beitragen.

Auf Grund der niedrigen Polydispersität lässt sich die Molekulargewichtsverteilung der anionischen Polymerisation am besten mit der Poisson-Verteilung beschreiben, während andere Polymerisationsarten eher der wahrscheinlichsten, der Schulz-Flory-Verteilung unterliegen (Abb. 15). Die Polydispersität lässt sich auch als der Quotient des Gewichtsmittleren (X_w) Polymerisationsgrades zum Zahlenmittleren (X_n) beschreiben. Für den Fall, dass alle Ketten gleichzeitig wachsen, gilt^[82]:

$$\frac{X_w}{X_n} = 1 + \frac{X_n}{(X_n + 1)^2}$$

Da bei großen Polymerisationsgraden $(X_n + 1) \approx X_n$ ist, folgt:

$$\frac{X_w}{X_n} = 1 + \frac{1}{X_n}$$

Aus dieser Gleichung ergeben sich zwei Schlussfolgerungen. Erstens ist die Polydispersität bereits bei sehr kleinen Polymerisationsgraden nahezu 1. Zweitens erklärt sich durch sie die experimentelle Beobachtung, dass der PDI von anionisch hergestellten Polymeren nach einer Monomerzugabe zu lebenden Ketten immer enger wird (z.B. bei Blockcopolymeren), vorausgesetzt natürlich das System wird bei der Monomerzugabe nicht durch protische Verbindungen und Luftsauerstoff verunreinigt.

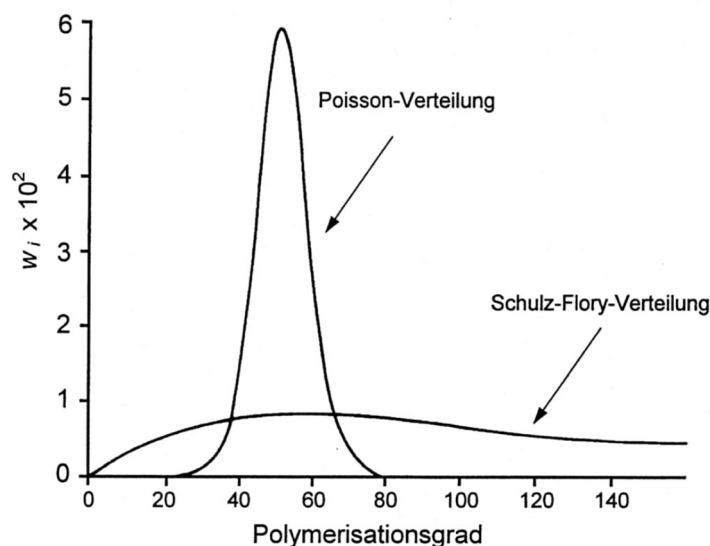


Abb. 15: Poisson-Verteilung und wahrscheinlichste Verteilung (Schulz-Flory-Verteilung), dargestellt für die kinetische Kettenlänge $v=50$.^[117]

2.1.5. Einfluss der Lösemittel auf die anionische Polymerisation

Ein wichtiger Einflussfaktor bei der anionischen Polymerisation ist das verwendete Lösemittel. Es existiert eine Vielzahl an Lösemitteln, die grundsätzlich verwendet werden können. Diese müssen vor allem aprotisch und unzugänglich für Übertragungsreaktionen, Ringöffnungen cyclischer Ether und jegliche weitere nukleophile Angriffe sein, was verhindert, dass die wachsende Kette abbricht. Die Art der Lösemittel hat dabei einen großen Einfluss auf die Polymerisation. Bereits früh wurde festgestellt, dass die Polymerisation in unpolaren Lösemitteln wesentlich langsamer verläuft als in polaren^[64, 104, 118]. Die Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden sich um einige Größenordnungen. Besonders groß sind auch die Effekte bei der Polymerisation von konjugierten Dienen, wo das Lösemittel die Mikrostruktur der entstehenden Polymere beeinflusst^[119-121]. Der Grund für die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten liegt in der Form, in der das Anion und das entsprechende Gegenion vorliegen, welche wiederum von der Polarität des Lösemittels abhängt. Grundsätzlich sind mehrere Ionenspezies an der Polymerisation beteiligt. Sie alle haben unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeit und stehen in einem Gleichgewicht miteinander (Abb. 16)^[122-124]:

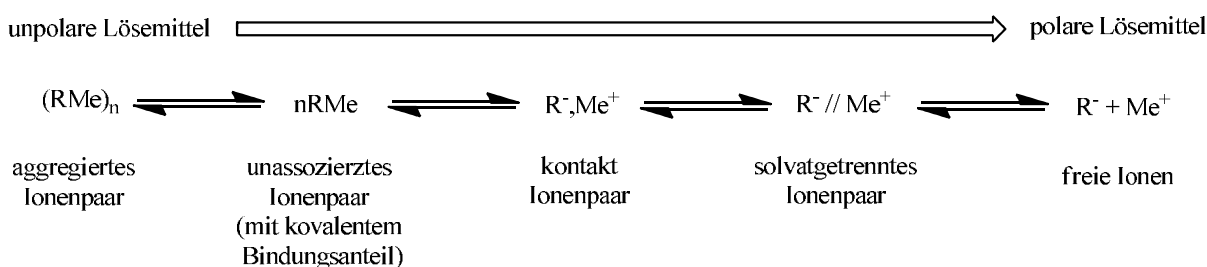


Abb. 16: Ionenpaare in der anionischen Polymerisation, abhängig von der Polarität des verwendeten Lösemittels (Winstein-Spektrum).^[105, 123]

Das Winstein-Spektrum ist eine starke Vereinfachung der tatsächlichen, hoch komplexen Gleichgewichte und ihrer Beeinflussung durch die unterschiedlichen Lösemittel. Es erlaubt aber das grundlegende Verständnis der Vorgänge: In unpolaren Lösemitteln liegt das Ionenpaar vorwiegend aggregiert vor, dadurch wird die Anlagerung der Monomere stark behindert, teilweise sogar unterbunden. Dies zeigt sich in langsamen Wachstumsgeschwindigkeiten der Polymerkette. Das umgekehrte Beispiel sind die freien Ionen, die in gut solvatisierenden, polaren Lösemitteln vorkommen – wenn auch meist nur in geringen Konzentrationen. Sie sind wesentlich reaktiver. Das Anion liegt „nackt“ vor und wird nicht von dem Gegenion behindert. Hier können die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet werden. Einen guten Eindruck über den Einfluss der Polarität des Lösemittels auf die Polymerisationsgeschwindigkeit liefert die Auftragung der Geschwindigkeitskonstante gegen die Dielektrizitätskonstante, welche näherungsweise als ein Maß für die Solvatisierung angesehen werden kann (Abb. 17)^[112, 125].

Das Lösemittel ist nicht die einzige Einstellmöglichkeit des Ionengleichgewichts und der daraus resultierenden kinetischen Effekte. Es kann auch über die Zugabe von Lewis-Basen und Salzen gesteuert werden sowie über die Temperaturen, bei denen die Reaktionen durchgeführt werden. Sie alle können das empfindliche Gleichgewicht beeinflussen^[105].

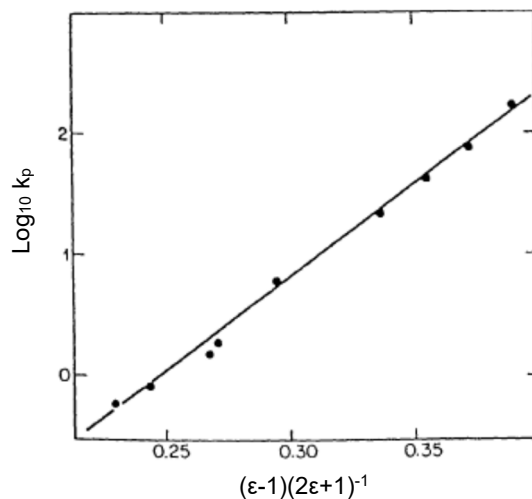


Abb. 17: Geschwindigkeitskonstante des Wachstumsschrittes für das Polystyryllithium-Ionenpaar in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante (unterschiedliche Tetrahydrofuran/Benzol-Mischungen).^[112, 125]

2.1.6. Abbruchreaktionen in der anionischen Polymerisation

Die anionische Polymerisation wird unter idealen Bedingungen erst bei Zugabe eines Abbruchreagenz beendet. Dies kann dazu genutzt werden, eine Endfunktionalität in die Polymerkette einzubringen. Die Voraussetzung dafür ist die Verwendung geeigneter Elektrophile^[113, 126]. In Abb. 18 sind einige bedeutende Beispiele gezeigt:

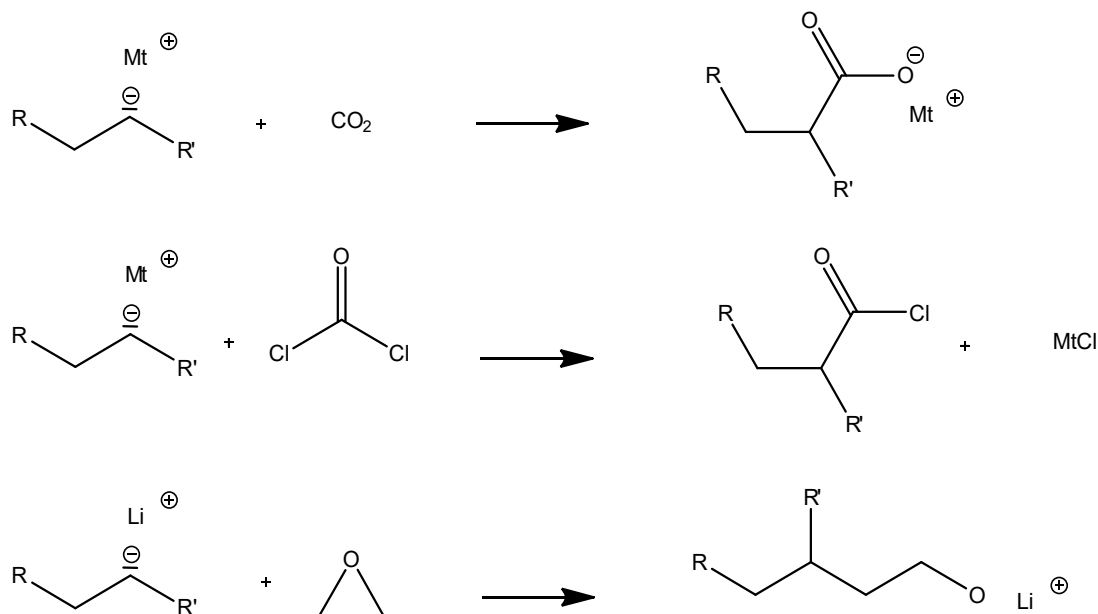


Abb. 18: Endfunktionalisierung bei der anionischen Polymerisation.

Auf diese Weise ist es auch möglich, Funktionalitäten einzubringen, die eine weitere Polymerisation erlauben^[127, 128]. So erhält man Makromonomere, die zum Aufbau unterschiedlicher Strukturen, wie Pfropfcopolymeren^[129, 130] oder Sternpolymere^[131], dienen können.

2.1.7. Monomere in der anionischen Polymerisation

Um in der anionischen Polymerisation eingesetzt werden zu können, muss ein Monomer zwei grundsätzliche Kriterien erfüllen. Zum einen muss es in der Lage sein, das entstehende Anion durch einen $-I$ oder $-M$ Effekt zu stabilisieren. Zum anderen darf das Monomer über keine funktionelle Gruppen verfügen, die acide Protonen beinhalten. Diese können die Polymerisation durch eine Säure-Base-Reaktion mit dem Anion abbrechen. Nach dem Schützen der funktionellen Gruppen können aber auch solche Monomere in der anionischen Polymerisation eingesetzt werden^[132-134].

Die anionisch polymerisierbaren Monomere können entweder vinyliche oder cyclische Verbindungen sein. Diese können entweder einzig aus Kohlenwasserstoffen aufgebaut sein, wie Styrol und seine Derivate sowie konjugierte Diene, oder über Heteroatome verfügen wie Acrylnitril, Vinylpyridin, verschiedene Methacrylate und Vinylferrocen^[135-137]. Zu den cyclischen anionisch polymerisierbaren Monomeren gehören unter anderem Lactone, Oxirane und Siloxane.

Betrachtet man die oben genannten Kriterien für die Monomere in der anionischen Polymerisation, so fällt auf, dass weder Propen noch Ethen diese erfüllen. Tatsächlich führen Versuche, diese auf anionischem Wege zu polymerisieren, wenn überhaupt, lediglich zu Oligomeren. Somit bleibt der Weg der „direkten“ Polymerisation verschlossen. Einen Ausweg bieten die Polymerisation von Butadien und die anschließende Hydrierung, die zu den gewünschten Polymeren (Polyethylen) bzw. zu solchen, die sich mit diesen vertragen (Polybuten), führt^[138-140]. Ähnlich verhält es sich mit dem Anhydrid der Methacrylsäure, auch dieses ist auf dem direkten Wege nicht durch die anionische Polymerisation zugänglich. Aber auch hier bietet sich eine Alternative an: *tert*-Butylmethacrylat. Dieses Monomer lässt sich anionisch polymerisieren und kann in einer polymeranalogen Umsetzung in das gewünschte Säureanhydrid überführt werden^[141-145].

2.1.8. Anionische Polymerisation von 1,3-Butadien

Im Gegensatz zu den meisten anderen vinylichen Monomeren ist 1,3-Butadien – so wie andere konjugierte Diene (z.B. Isopren oder 1,3-Cyclohexadien) – in der Lage, abhängig von eingesetztem Lösemittel, Gegenion des anionischen Kettenendes und der Monomerkonzentration, Strukturisomere auszubilden. Die so entstehenden Isomere haben nicht nur unterschiedliche Materialeigenschaften, sie spielen auch eine zentrale Rolle in dieser Arbeit. Aus diesem Grund sollen sie näher betrachtet werden.

Bei der Polymerisation von 1,3-Butadien entstehen drei verschiedene Mikrostrukturen (Abb. 19). Der jeweilige Anteil hängt von unterschiedlichen Faktoren ab. So kann der Gehalt an 1,2- und 1,4-Polybutadien vor allem über das Gegenion und die Polarität des Lösemittels eingestellt werden^[76, 105, 146].

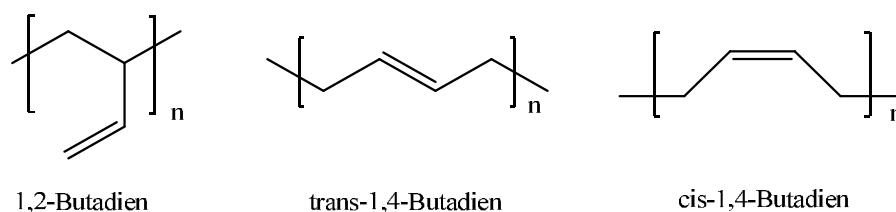


Abb. 19: Von Poly-1,3-Butadien ausgebildete Mikrostrukturen.^[107]

Unpolare Lösemittel und Lithium als Gegenion erhöhen den 1,4-Anteil, während polare Lösemittel und höhere Alkalimetalle die Bildung von 1,2-Verknüpfungen fördern. Auf diesem Wege lassen sich die Anteile der jeweils gewünschten Struktur auf über 90% des Produktes erhöhen. NMR Untersuchungen an Polybutadienyllithium konnten zeigen, dass sowohl σ - als auch π -Bindungen zum Lithium ausgebildet werden (

Abb. 20)^[107, 147-149].

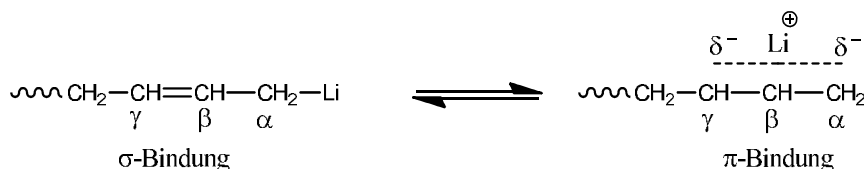


Abb. 20: σ - und π -gebundenes Lithium am Ende der wachsenden Polymerkette.^[76]

Da das Lithiumion in unpolaren Lösemitteln schlecht solvatisiert wird, bildet es eine starke, kovalente σ -Bindung zu dem α -Kohlenstoff aus. Dadurch wird die negative Ladung am α -Kohlenstoff lokalisiert, was zur Erhöhung des 1,4-Anteils führt. Wird aber die Polarität des Lösemittels, und somit auch seine Fähigkeit zu solvatisieren erhöht, wird die negative Ladung delokalisiert. Der so entstehende π -Komplex begünstigt die 1,2-Polymerisation. Der Grund hierfür ist noch nicht eindeutig geklärt, allerdings spielt eine höhere Ladungsdichte an dem γ -Kohlenstoff eine zentrale Rolle^[76, 150].

Wie in Abb. 19 gezeigt, entstehen bei der 1,4-Polymerisation von 1,3-Butadien sowohl die *cis*- als auch die *trans*-Konfiguration. Nach der Anlagerung eines Monomers entsteht zunächst immer ein *cis*-konfiguriertes Kettenende. Dieses kann zum einen das nächste Monomer anlagern, was die *cis*-Konfiguration des Kettenendes „einfriert“. Zum anderen kann es einen Isomerisierungsschritt in die stabilere *trans*-Konfiguration eingehen und nach der darauf folgenden Monomieranlagerung die *trans*-

Konfiguration in die Kette einbauen. In beiden Fällen entsteht dabei wieder ein *cis*-Kettenende (Abb. 21)^[76, 151].

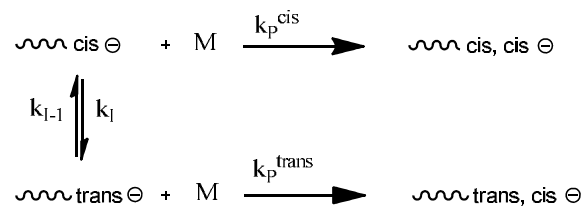


Abb. 21: Ausbildung der *cis*- und der *trans*-Konfiguration an dem aktiven Kettenende.^[151]

Ist das Wachstum eines *cis*-Kettenendes schneller als die Isomerisierung, wird vor allem das *cis*-Produkt gebildet (kinetische Kontrolle). Im umgekehrten Fall wird das *trans*-Produkt ausgebildet (thermodynamische Kontrolle). Da die Geschwindigkeit des Kettenwachstums – außer von den jeweils gegebenen Geschwindigkeitskonstanten – vor allem von der Monomerkonzentration bzw. dem Initiator/Monomer-Verhältnis abhängt, hat diese somit auch einen direkten Einfluss auf die *cis-trans*-Konfiguration der wachsenden Kette.^[105, 149, 151, 152]

2.1.9. Anionische Polymerisation von Methacrylaten

Die anionische Polymerisation von Methacrylaten wie dem Methylmethacrylat (MMA) oder auch dem *tert*-Butylmethacrylat (t-BMA) unterscheidet sich grundlegend von der Polymerisation vinylicher Monomere wie Styrol. Diese Unterschiede führen unter üblichen Reaktionsbedingungen wie Raumtemperatur und Lithiumorganylanen als Initiatoren zu sehr breiten Molekulargewichtsverteilungen bzw. zu Abbrüchen^[153-155]. Verantwortlich dafür ist die Carbonylfunktion des Esters. Diese konkurriert bei dem Angriff des Carbanions mit der vinylichen Doppelbindung (Abb. 22). Zum einen wird beim Angriff des Carbanions an der Estercarbonylfunktion ein Initiatormolekül verbraucht, da das entstehende Alkoholat nicht mehr in der Lage ist, ein Monomer zu initiieren. Zum anderen entsteht ein Vinylketon, welches jedoch keine weiteren Monomere anlagern kann, was zu einem Abbruch führt^[156].

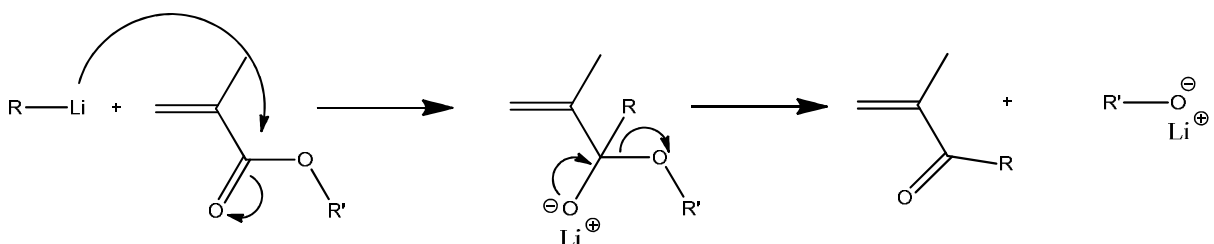


Abb. 22: Angriff des Carbanions an Estercarbonylfunktion des Methacrylats.

Um den Angriff an der Carbonylfunktion zu unterbinden, werden sterisch anspruchsvolle Initiatoren mit geringer Nukleophilie verwendet^[157]. Ein häufig eingesetzter Initiator ist das 1,1-Diphenylhexyllithium (DPHLi), welches durch eine Reaktion von n-Butyllithium mit 1,1-Diphenylethylen (DPE) hergestellt werden kann (Abb. 23)^[158].

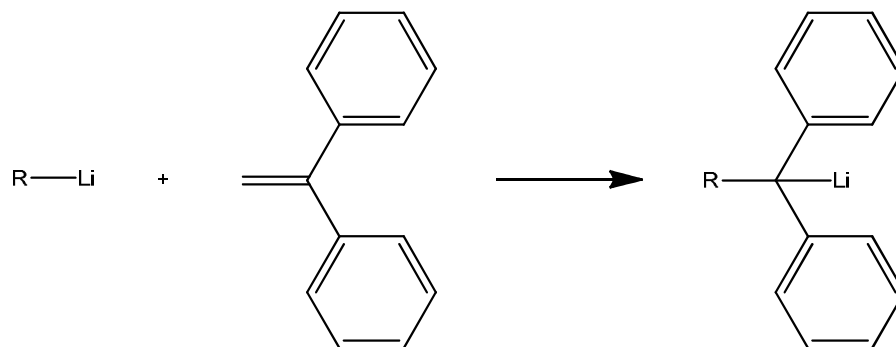


Abb. 23: Reaktion von n-Butyllithium mit 1,1-Diphenylethylen zu 1,1-Diphenylhexyllithium, R = Hexyl.

Die Estercarbonylfunktion bietet auch nach der Initiierung Möglichkeiten zum Abbruch der Polymerisation. Das Carbanion der wachsenden Polymerkette kann, wie bereits der Initiator, an dieser angreifen. Dabei kann zwischen drei verschiedenen Angriffen an der Estercarbonylfunktion unterschieden werden, dem Angriff an einem Monomer, an einer anderen Polymerkette und dem so genannten „Backbiting“, dem Angriff an der eigenen Kette (Abb. 24). Vor allem der Angriff auf ein Monomer und das „Backbiting“ sind häufig zu beobachten^[159]. Eine einfache Möglichkeit, diese Nebenreaktionen zu unterdrücken, ist, die Polymerisation bei tiefen Temperaturen durchzuführen. Hier erfolgt eine thermodynamische Kontrolle, da der Angriff auf die vinylische Doppelbindung energetisch günstiger ist. Eine Verwendung großer Kationen reduziert vor allem das „Backbiting“^[160-162].

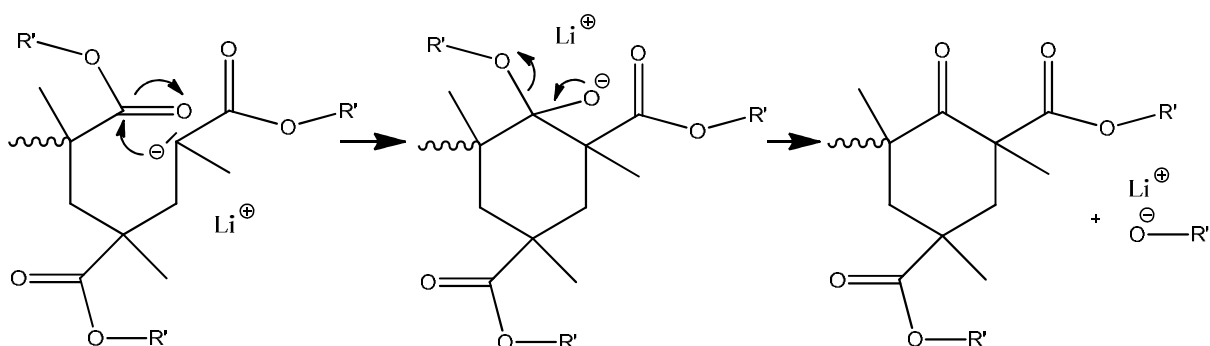


Abb. 24: Angriff des Carbanions der wachsenden Polymerkette an einer Estercarbonylfunktion derselben Kette, das so genannte „Backbiting“.

Das Arbeiten bei tiefen Temperaturen bringt auch Nachteile mit sich. So ist die Reaktionsgeschwindigkeit verhältnismäßig klein und die Kühlung kostenintensiv. Im Hinblick auf eine kommerzielle technische Anwendung ist dies nicht zu unterschätzen. Aus diesen Mängeln resultierte ein hohes Forschungspotential mit einer Vielzahl von Lösungsansätzen. So wurde die klassische anionische Polymerisation durch Additive wie z.B. Alkoholate, Metallsalze und Aluminiumperoxide modifiziert^[163, 164]. Diese Additive lassen sich in drei Gruppen unterteilen. Zur ersten gehören das Lithiumchlorid oder auch die in unpolaren Lösemitteln besser löslichen Lithiumperchlorat^[165], Alkalimetalloxide^[166] und Metalloester^[167, 168]. Diese Additive beeinflussen durch Bildung von Assoziaten mit der aktiven Spezies das Ionengleichgewicht der wachsenden Polymerkette. Das metallische Gegenion wird koordiniert, das Anion wird dadurch noch reaktiver. Die Propagation erfolgt nur noch über eine Ionenspezies, was zu einheitlichen Wachstumsgeschwindigkeiten und somit auch definierten Produkten führt. Gleichzeitig ermöglichen sie höhere Reaktionstemperaturen^[164, 169, 170]. Zu der zweiten Gruppe gehören Chelatliganden wie tertiäre Amine und Kronenether. Diese bewirken eine sterische Abschirmung der wachsenden Kette und unterdrücken dadurch die Nebenreaktionen. Hier sind Reaktionstemperaturen bis 25 °C möglich^[171, 172]. Die dritte Gruppe ist eine Kombination aus Alkalimetalloxiden (vor allem Lithium) und Polyetherketten. Diese bilden sterisch hoch anspruchsvolle Komplexe, die als Gegenionen fungieren^[126, 173-175].

2.1.10. Anwendung der anionischen Polymerisation

Trotz des großen technischen Aufwandes der anionischen Polymerisation hat sie nicht nur einen „akademischen“ Wert, sondern wird auch großtechnisch angewendet. Unter anderem werden mit der anionischen Polymerisation ϵ -Caprolactam zu Polyamid 6 polymerisiert und ebenso Styrol-Butadien-Blockcopolymere (SB-Blockcopolymere) hergestellt. Alleine die BASF verfügt heute im Bereich der SB-Blockcopolymere über eine Produktionskapazität von 110 000 Jahrestonnen, hier können durch die Varianz der Blocklängen und der Molekülarchitektur unterschiedlichste Produkte hergestellt werden^[176].

Interessant für die Anwendung der anionischen Polymerisation in der Industrie ist auch die Möglichkeit, den Anteil an *cis*- und *trans*-Konfigurationen in einer wachsenden Polydienkette zu steuern. So werden *cis*-reiche Polymere aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften in der Reifenherstellung eingesetzt^[177], während *cis*-arme Kunststoffe unter anderem Anwendung in „high-impact-Polystyrol“ (HIPS) finden. Vor allem für die zweite Gruppe führt kein Weg an der anionischen Polymerisation vorbei^[178, 179].

Trotz des inzwischen gewachsenen Anteils von anionisch hergestellten Polymeren an Kunststoffmassenprodukten ist vor allem ihr Einsatz als Spezialitäten von großer Bedeutung. Sie werden eingesetzt als z.B. Dispergierhilfen, Phasen- und Haftvermittler. Hier können sie aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften vielfältige funktionelle Rollen übernehmen^[178, 180, 181].

2.1.11. Thermisches Verhalten von Poly-*tert*-Butylmethacrylat

Einen wichtigen Aspekt dieser Arbeit spielt das thermische Verhalten von Poly-*tert*-Butylmethacrylat. Bereits D. H. Grant und N. Grassie beobachteten, dass im Gegensatz zu den meisten anderen niederen Methacrylaten bei thermischer Behandlung so gut wie keine Depolymerisation stattfindet. Stattdessen kann beobachtet werden, dass Wasser und Isobuten in quantitativen Mengen generiert werden. Auch konnten sie beweisen, dass es sich bei dem entstehenden Produkt um ein Säureanhydrid handelt^[142, 143]. Da eines der Ziele dieser Arbeit die Synthese eines eben solchen Anhydrid-Blocks ist, bietet sich die Möglichkeit an, das gewünschte Produkt durch eine thermische Umsetzung von Poly-*tert*-Butylmethacrylat zu generieren.

Wird Poly-*tert*-Butylmethacrylat erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von Isobuten zunächst die Polymethacrylsäure, die wiederum unter Abspaltung von Wasser ein Anhydrid ausbildet (Abb. 25):

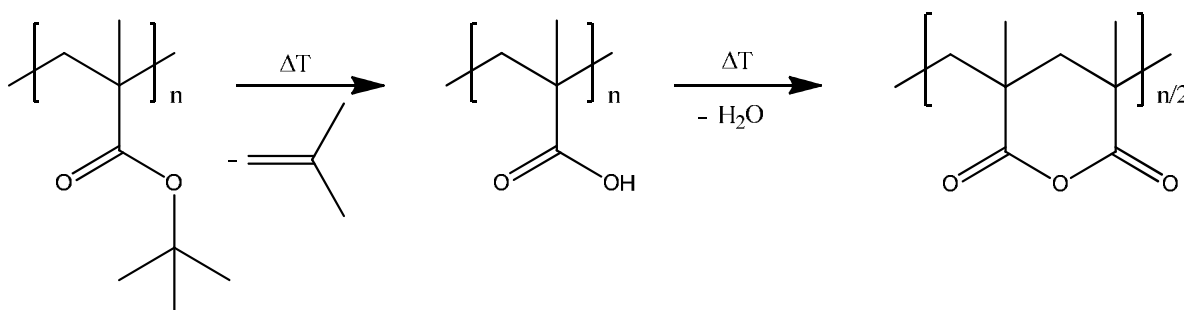


Abb. 25: Stufenweiser Abbau von Poly-*tert*-Butylmethacrylat bzw. die Generierung des Polymeren-Säureanhydrids.

Die Abspaltung von Isobuten erfolgt dabei autokatalytisch, die entstehenden Säurefunktionen reagieren mit benachbarten Estergruppen, was zu einer reisverschlussartigen Reaktionsfolge innerhalb der Ketten führt (Abb. 25). Einen Beweis für diese Autokatalyse liefern vor allem Experimente mit Copolymeren, bei denen eingebaute Acrylsäureeinheiten die Reaktion beschleunigen, während Styrolmonomere sie verlangsamen. Würden die Nachbargruppen keinen Einfluss auf die Reaktion nehmen, sollte kein Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch eingebaute Fremdeinheiten beobachtet werden^[141-145].

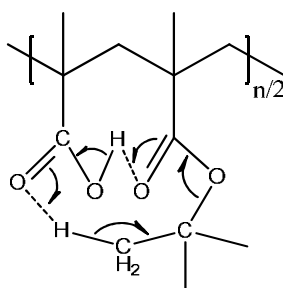


Abb. 26: Autokatalytische Abspaltung von Isobuten, die entstehenden Säurefunktionen reagieren mit benachbarten Estergruppen.

2.2. Blockcopolymer als Haft- und Phasenvermittler

Sind zwei beliebige Homopolymere A und B nicht miteinander mischbar, so wird eine Makrophasenseparation beobachtet. Die Polymere trennen sich voneinander und bilden Homopolymerdomänen im Bereich von bis zu einigen Mikrometern. Eine solche Phasenseparation macht man sich in verschiedenen Kunststoffen zu Nutze um z.B. die mechanischen Eigenschaften „harter“ und „weicher“ Polymere auf geeignete Weise miteinander zu kombinieren. Typische Beispiele hierfür sind schlagzähmodifizierte Thermoplaste oder thermoplastische Elastomere (TPE). In vielen dieser Fälle bewirkt eine feine Phasenmorphologie eine Verbesserung des Eigenschaftsprofils. Eine feinere Morphologie kann beispielsweise durch den Zusatz von Phasenvermittlern erreicht werden. Blockcopolymer, die ebenfalls aus den gleichen Monomerbausteinen A und B bestehen, unterliegen den gleichen physikalisch-chemischen Gesetzen. Auch hier versuchen die Blöcke sich voneinander zu trennen. Im Gegensatz zu den Homopolymeren sind sie aber aneinander chemisch gebunden, damit kann die Trennung der Phasen nur in sehr kleinen Dimensionen erfolgen (1-100nm), man spricht von der Mikrophasenseparation. Diese Mikrophasenseparation hängt vor allem von der Art der Blöcke, dem Blocklängenverhältnis und damit von der Volumenfraktion der jeweiligen Phase ab. Hier können die unterschiedlichsten Strukturen beobachtet werden (Abb. 27)^[182, 183]:

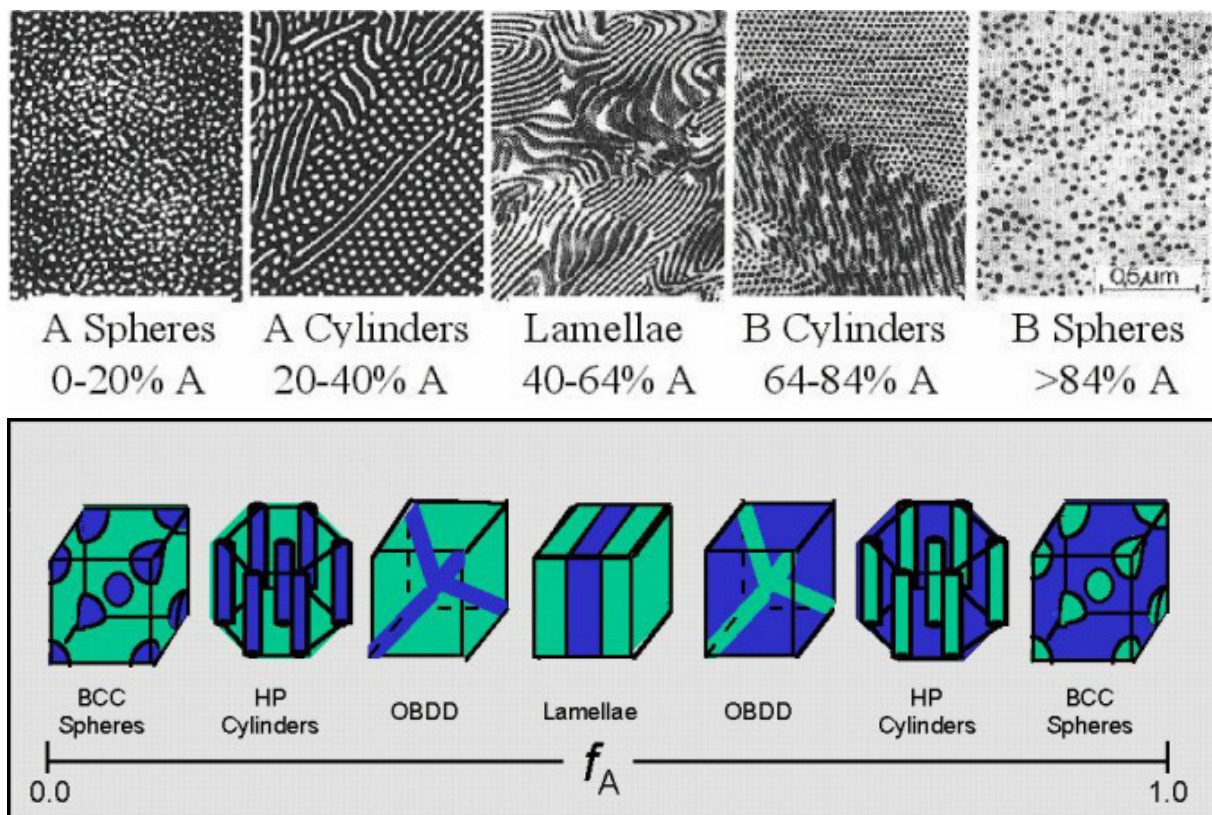


Abb. 27: Mikrophasenseparation eines Polystyrol(A)/Polyisopren(B)-Blockcopolymers, f_A steht für den Volumenanteil des Polystyrols.^[184, 185]

Wird in ein Gemisch aus zwei Homopolymeren A und B ein Blockcopolymer A-B (bzw. C-D wenn C mit A und D mit B mischbar sind) gegeben, findet eine Konkurrenz zwischen der Mikro- und der Makrophasenseparation statt, die letztere wird unterdrückt^[186, 187]. Die Blockcopolymere wandern an die Phasengrenzen und orientieren sich so, dass die Blöcke sich in dem jeweils verträglichen Medium befinden. Die Triebkraft hinter diesem Prozess ist zum einen die Separation der beiden unverträglichen Blöcke des Blockcopolymers voneinander und die damit eingehende Minimierung der abstoßenden Wechselwirkungen. Zum anderen findet eine Verdrängung der Homopolymer Moleküle aus dem Grenzbereich statt^[188]. Dadurch wird die Grenzflächenenergie, die für die Entmischung der Phasen verantwortlich ist, herabgesenkt^[189]. Als Resultat entsteht eine feinere Verteilung der dispersen Phase in der kontinuierlichen Phase (Abb. 28).

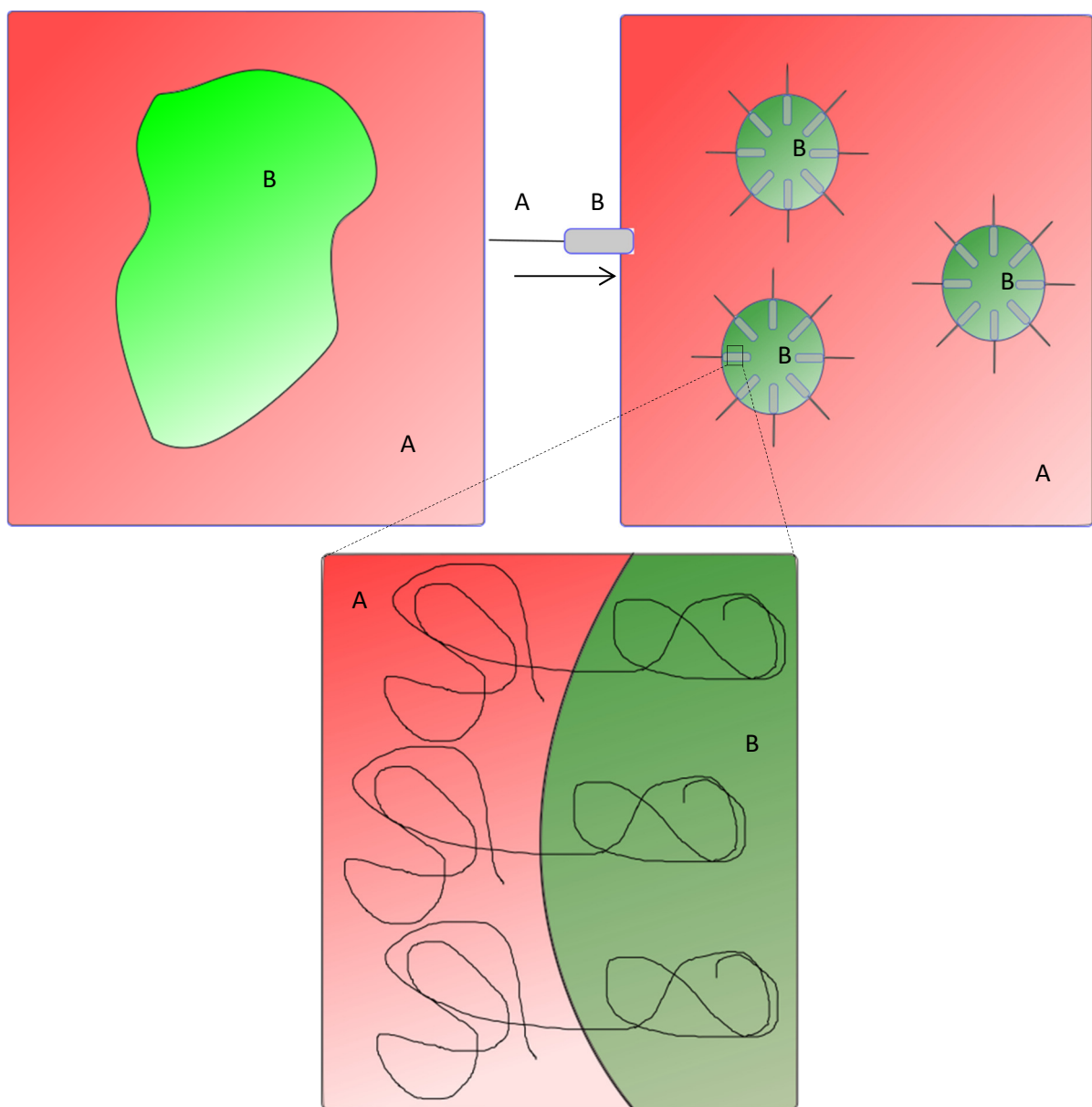


Abb. 28 : Schematische Darstellung der Phasenvermittelnden Eigenschaften eines Diblockcopolymers.

Ein weiterer positiver Effekt der Blockcopolymer-Zugabe ist die Ankopplung der beiden Phasen aneinander. Da die Phasengrenze zwischen zwei unverträglichen Polymeren stets eine Sollbruchstelle darstellt, was ja die Phasenseparation erst so verheerend für viele technische Anwendungen macht, resultiert die stärkere Anbindung in verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Betrachtet man nun ein System aus einer polymeren Matrix und einem Feststoff – es kann sich dabei um die klassischen Füllstoffe wie Kreide, Glasfasern und Silikate oder aber auch um Naturfaser handeln – können ähnliche Probleme wie bei einem Zweipolymer-System beobachtet werden. Sind die Füllstoffe und die Polymermatrix nicht mit einander verträglich, findet keine ausreichende Haftung an den Grenzflächen zwischen den beiden statt. Es entstehen Sollbruchstellen, die bereits bei schwachen mechanischen Belastungen für Materialversagen sorgen. Auch bei der Dispergierung des Füllstoffes kann es zu Problemen kommen. Sie ist ein wichtiges Kriterium für die Güte eines Komposits, viele positive Effekte können nur beobachtet werden, wenn sie hinreichend erreicht wird. Aber auch hier wirkt die Unverträglichkeit zwischen Polymer und Füllstoff der Dispergierung entgegen. Die Füllstoffe neigen dazu, Agglomerate auszubilden, um so die Grenzfläche zum Polymer zu minimieren – ein ähnlicher Effekt wie er auch bei Polymerblends beobachtet wird^[177, 190-192]. Ein aktuelles Beispiel für die Bedeutung einer guten Füllstoffverteilung ist der Einsatz von so genannten Nanokompositen (mit Montmorillonit gefülltes Polymer) als Flammenschutzsystemen, hier tritt die gewünschte flammhemmende Wirkung nur auf, wenn es im Herstellungsprozess gelingt, die Schichtstruktur der Silikate aufzubrechen und die einzelnen Schichten homogen in der Polymermatrix zu dispergieren^[193, 194].

In dem Kapitel „Einleitung und Motivation“ wurden am Beispiel der Naturfasern zahlreiche Haftvermittler-Systeme vorgestellt, viele von ihnen haben bereits Einzug in die technische Anwendung gefunden. Vor allem die Alkylsilane und die maleinierten Polyolefine sind dabei besonders hervorzuheben. Aber auch Blockcopolymere finden immer mehr Zuspruch. Sie werden zwar größtenteils als Phasenvermittler verwendet – hier sind vor allem Styrol basierte Produkte von z.B. Styrolution (Styroflex und Styrolux)^[195], Dexco Polymers (VECTOR)^[196] und Kraton Polymers (KRATON)^[197] – aber auch als Haftvermittler gewinnen sie immer mehr an Bedeutung. So werden Triblockcopolymere aus Polystyrol-b-(ethylen-cobutylen)-b-styrol, bei welchen der mittlere Block mit Maleinsäureanhydrid gepropft wurde, als Haftvermittler für Schichtsilicate eingesetzt^[181, 198]. Der Grund für das wachsende Interesse an Blockcopolymeren als Haftvermittler ist dabei zum einen ihre einzigartige Molekülarchitektur – der Blockaufbau macht sie prädestiniert für den Einsatz an Grenzflächen in heterogenen Systemen – und zum anderen ist es die synthetische Möglichkeit, die Blockcopolymere kontrolliert aufzubauen und dadurch für die jeweilige Anwendung maßgeschneiderte Haftvermittler zu erzeugen^[176]. Die Verwendung von Blockcopolymeren als Haftvermittler für Naturfaser/Polyolefin-Systeme ist in der Fachliteratur nach derzeitigem Kenntnisstand nicht bekannt.

2.3. Aufgabenstellung

In der Einleitung wurde aufgezeigt, dass ein großer Bedarf an Haftvermittlersystemen für Naturfaser/Polyolefin-Komposite besteht. Zwar gibt es bereits kommerziell genutzte Haftvermittler, doch versprechen richtig gewählte Blockcopolymere eine wesentlich bessere Performance. Diese sollten auf Grund ihrer bivalenten Struktur in der Lage sein sowohl mit den Naturfasern als auch mit der Polyolefin-Matrix zu wechselwirken und so zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beitragen. Diese Verbesserung wird dabei erreicht, indem die Blockcopolymere an der Grenzfläche, der beiden unverträglichen, da chemisch verschiedenen Systeme angelagert werden und diese mit einander verbinden. Die intrinsische Sollbruchstelle wird verstärkt. Im Gegensatz zu den kommerziellen Haftvermittlern, die aus einem Polyolefinbackbone mit gegraftetem Maleinsäureanhydrid bestehen, sollten die Blockcopolymere vor allem wesentlich besser mit der Polyolefinmatrix wechselwirken, da sie hier mit den Polyolefinketten verschlaufen können (entanglement). Auch sollte die unerwünschte Wasseraufnahme der Komposite durch die Blockcopolymere besser unterbunden werden. Diese sollten mit dem naturfaseraffinen Block wesentlich mehr Alkoholfunktionen der Naturfasern absättigen können als die kommerziellen Haftvermittler und somit besser geeignet sein.

Um alle diese Anforderungen zu erfüllen, müssen die richtigen Monomerbausteine gewählt werden. Die gesuchten Blockcopolymere müssen zum einen mit der Polyolefinmatrix mischbar sein, zum anderen in der Lage sein, mit der Cellulose zu regieren, um sie so in die Matrix einzubinden. Das Ziel dieser Arbeit war daher die Synthese solcher Blockcopolymere, ihre Charakterisierung und weitere Umsetzung zu optimalen Haftvermittlersystemen. Des Weiteren sollten so erhaltene Haftvermittler in Polymerkomposite aus Naturfasern und Polyolefinen eingearbeitet werden, um ihre Funktion zu validieren und zu optimieren.

2.3.1. Synthesestrategie

Es wurde bereits erläutert, dass sich für einen Block, der mit Polypropylen oder Polyethylen verträglich sein soll, vor allem das selbe Polymer eignet. Die anionische Polymerisation ist wie gezeigt die Methode der Wahl, um Blockcopolymere aufzubauen, jedoch lassen sich Polyolefine nicht auf anionischem Wege herstellen. Es besteht allerdings die Möglichkeit, Polyolefine auf einem Umweg – der anionischen Polymerisation von Butadien und der anschließenden Hydrierung des daraus entstandenen Polybutadiens – zu erhalten (Abb. 29)^[138]

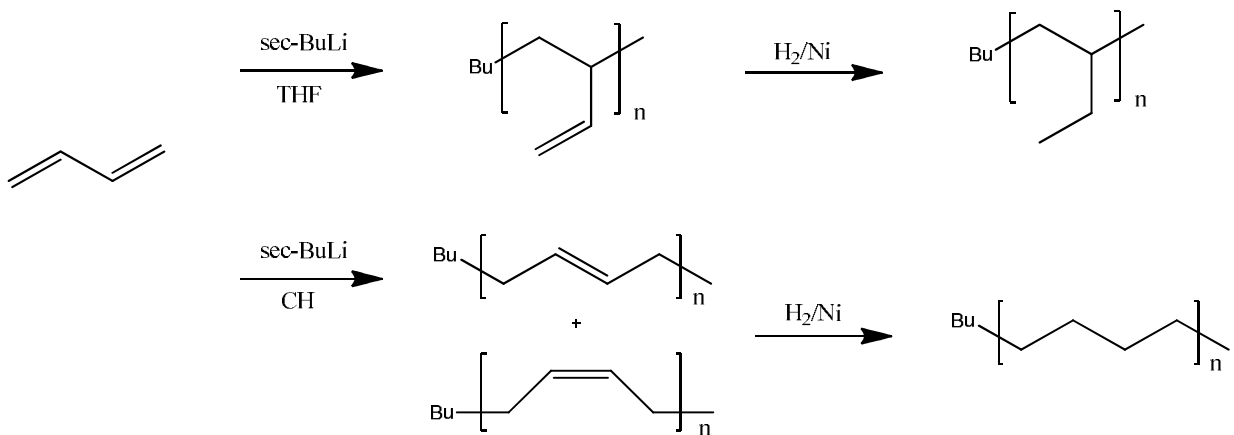


Abb. 29: Schematische Darstellung der Synthese von Polyethylen und Polybutylen.

An dieser Stelle wird ausgenutzt, dass abhängig von der Polarität des Lösemittels das 1,2- oder 1,4-Produkt bei der Polymerisation von Butadien gebildet wird. Das hydrierte 1,4-Polybutadien entspricht dem Polyethylen, was seine Mischbarkeit mit diesem ganz einfach erklärt. Im Fall des hydrierten 1,2-Polybutadiens entsteht Polybuten, das mit Polypropylen in den Kompositen mischbar ist. In Abb. 29 ist das Polymerisationsverhalten von Butadien vereinfacht dargestellt. Tatsächlich werden nie 100% der 1,2- und 1,4-Verknüpfung erhalten. Nichtsdestotrotz sind die so zugänglichen Polyolefine mit der jeweiligen Polymermatrix mischbar und somit für den geplanten Einsatz geeignet^[139, 140].

Da Säureanhydride sich bereits als geeignete funktionelle Gruppen für die Anbindung an die Naturfasern etabliert haben, sollten diese auch bei den Blockcopolymeren eingesetzt werden. Leider sind diese aus den genannten Gründen mit der anionischen Polymerisation auf direktem Wege nicht zugänglich. Deshalb fiel die Wahl für das Monomer, aus dem der zweite Block aufgebaut werden sollte, auf das *tert*-Butylmethacrylat (*t*-BMA). Der Grund hierfür ist der bereits angesprochene thermische Zerfall von Poly- *tert*-Butylmethacrylat zum korrelierenden Anhydrid (Abb. 25).

Um nun das Blockcopolymer herzustellen, werden die Monomere sequentiell polymerisiert. Zunächst erfolgt die Polymerisation des Butadiens. Nach dem Verbrauch des Monomers werden die lebenden Ketten mit 1,1-Diphenylethylen endgecappt, um den Angriff an der Carbonylfunktion des *tert*-Butylmethacrylats zu unterbinden. Anschließend wird das *t*-BMA hinzugegeben und polymerisiert. Nach der anschließenden Hydrierung erhält man die Vorstufen der gewünschten Haftvermittler (Abb. 30) – der eigentliche Haftvermittler, das Polyolefin-Methacrylsäureanhydrid-Blockcopolymer, soll durch Thermolyse in situ während des Compoundierschrittes entstehen (Abb. 31).

Als Alternative zur in situ Generierung des Anhydrids durch die Direktzugabe des Polyolefin-Methacrylsäureanhydrid Blockcopolymers werden zwei weitere Syntheserouten verfolgt. Zum einen wird das Blockcopolymer vor der Zugabe zum Komposit hydrolysiert, zum anderen erfolgt eine Umesterung des Blockcopolymers auf die Cellulose vor dem Compoundierschritt. Diese beiden Routen sollen zum einen als Backup, aber auch als eine Optimierungsmöglichkeit dienen (Abb. 31).

Im nächsten Schritt sollen die Komposite mit dem hergestellten Blockcopolymer als Haftvermittler produziert werden. Diese sollen nach der Herstellung zu Probekörpern verarbeitet werden, welche anschließend auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Anhand dieser Eigenschaften sollen Aussagen über die Anwendbarkeit der Blockcopolymere als Haftvermittler getroffen werden können.

Ein wichtiger Aspekt der Synthesearbeit soll die Varianz des Blocklängenverhältnisses und der tatsächlichen Blocklängen sein, hier soll der Einfluss dieser beiden Faktoren auf die Eigenschaften der Blockcopolymere als Haftvermittler geprüft werden.

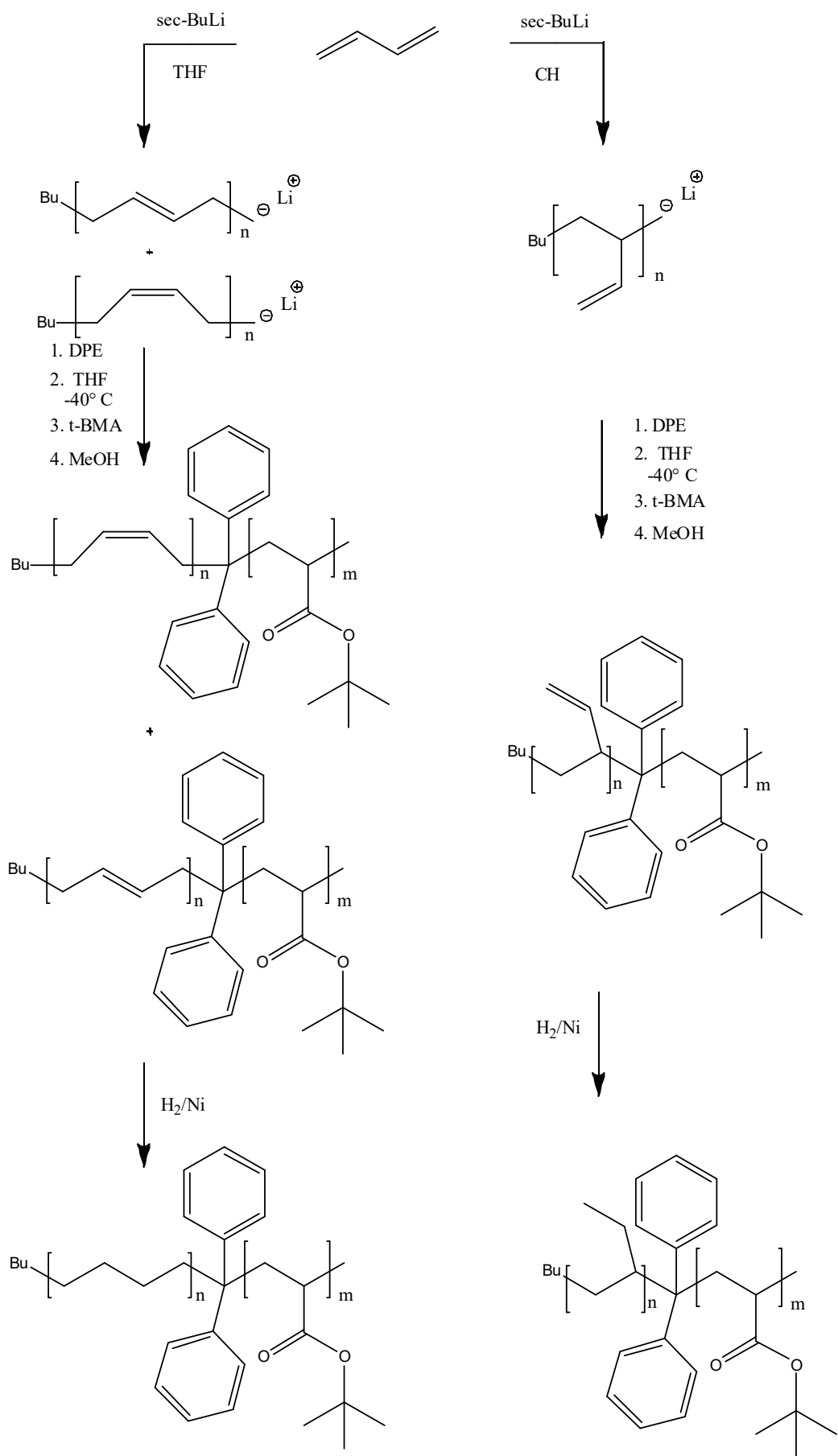


Abb. 30: Synthese von Polyolefin-*b*-*tert*-Butylmethacrylat.

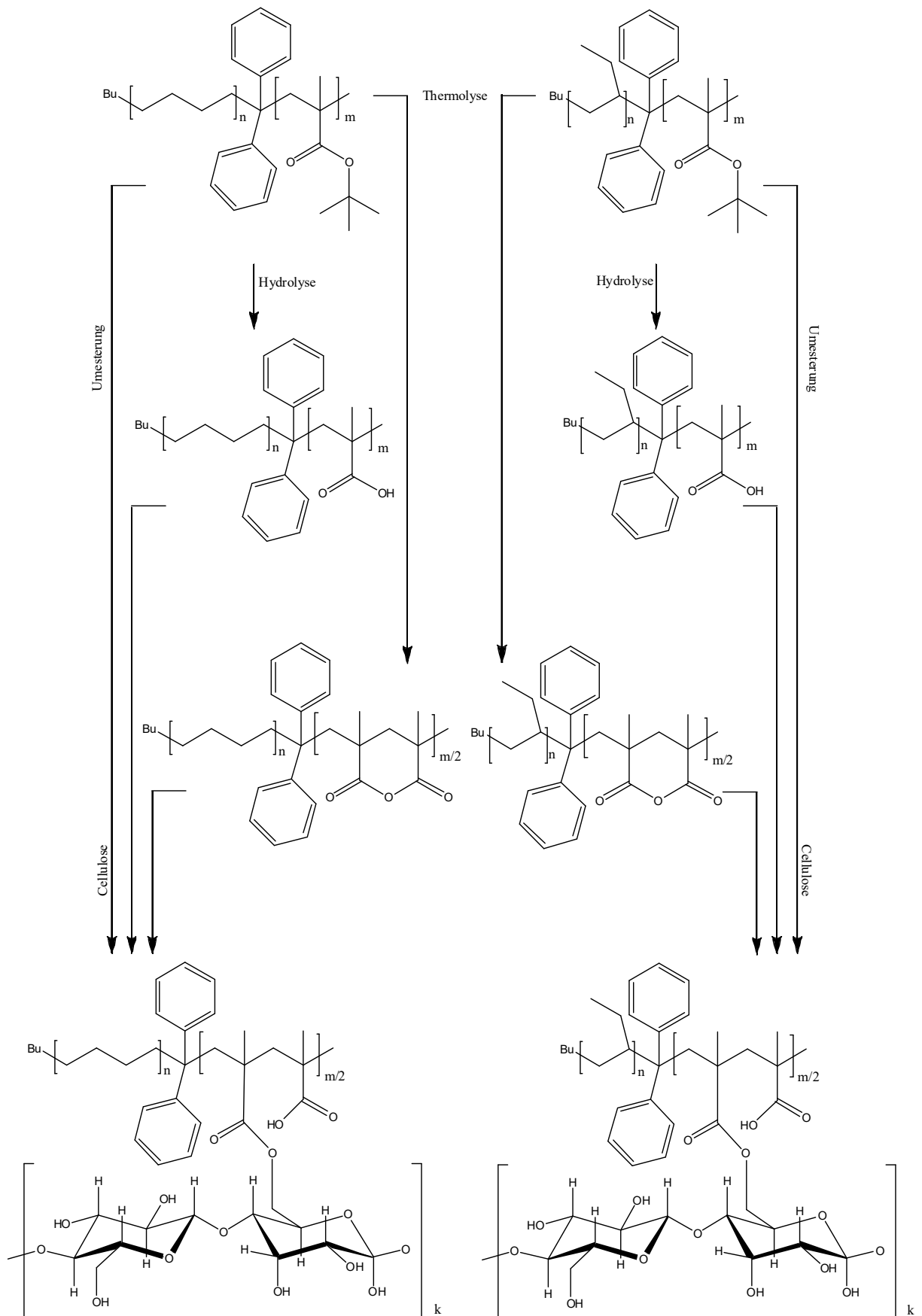


Abb. 31: Polymeranaloge Umsetzungen von Polyolefin-*b*-*tert*-Butylmethacrylat mit dem Ziel der Anknüpfung an Naturfasern.

2.3.2. Verarbeitung

Neben der Synthese gehört der Einsatz der hier vorgestellten Blockcopolymere als Haftvermittler in Polyolefin-/Naturfaserkompositen zu den zentralen Aufgaben dieser Arbeit. Dabei war es von großer Bedeutung, den Einfluss der Haftvermittler auf die hergestellten Komposite untersuchen zu können, um so ihre haftvermittelnden Eigenschaften zu validieren. Als Methode der Wahl sollen hierfür Zug-Dehnungs-Untersuchungen verwendet werden. Diese stellen eine gute Möglichkeit dar, die mechanischen Eigenschaften der Komposite zu untersuchen und somit auch den Einfluss der Haftvermittler zu bewerten. Anhand der Bruchdehnung und der dazu benötigten Kraft kann Aussage über die Wirkungsweise und die Güte der Haftvermittler gemacht werden – je besser ein Haftvermittler, desto höher die Kraft, die benötigt wird, um einen Probekörper zu zerstören. Anhand der Kurvenverläufe – hier wird die Dehnung gegen die Kraft aufgetragen – können auch Aussagen über die Art des Versagens der Komposite und somit auch über die Wirkungsweise getroffen werden.

2.3.3. Charakterisierung

Auch der chemische Aufbau der hergestellten Polymere und ihrer Derivate musste untersucht werden. Dabei sollte geklärt werden ob und in welcher Form die jeweiligen Reaktionen abgelaufen waren, und ob die gewünschten Produkte entstanden sind. Hier boten sich die ^1H -NMR und FTIR-Spektroskopie an, vor allem die FTIR-Spektroskopie war dabei eine Methode der Wahl, da sich mit ihr die Chemie der Carbonylgruppen der Blockcopolymere gut nachzuvollziehen ließ. Ebenso wichtig wie der chemische Aufbau ist die für die Polymere typische Molekulargewichtsverteilung. Diese lässt viele Rückschlüsse auf die Polymerisation zu und wird zur Kontrolle dieser benötigt. Um sie zu bestimmen, wurde auf die Gelpermeationschromatographie (GPC) zurückgegriffen.

Das thermische Verhalten der Blockcopolymere ist sowohl bedeutend für den Schritt der Compoundierung als auch für die Thermolyse. Es musste untersucht werden, welche Prozesse bei welchen Temperaturen ablaufen. Um dies zu erreichen, wurde auf die Thermogravimetrie (TGA), die Dynamische-Differenzkalorimetrie (DSC) und die Pyrolyse-Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (Pyrolyse-GC/MS) zurückgegriffen, da sich auch die Frage stellte, wie die einzelnen Naturfasern in die Matrix eingebunden waren.

Wie in dem Theorieteil beschrieben, ist die Verteilung der Naturfasern in der Polymermatrix ein entscheidendes Kriterium für die Güte eines Komposits. Sie konnte mit Hilfe von lichtmikroskopischen Untersuchungen an polierten Schnittflächen von Probekörpern durchgeführt werden. Um noch näher ins Detail gehen zu können, wurde das Rasterelektronenmikroskop (SEM) verwendet. Da sich auch die Frage stellte, wie die einzelnen Naturfasern in die Matrix eingebunden waren, und wie die einzelnen Grenzflächen aussahen, wurde auch die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) benutzt, um diese näher zu betrachten.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Modifizierung der Blockcopolymere, um ihren Einsatz als Haftvermittler noch weiter zu optimieren und so noch bessere Ergebnisse zu erzielen. Dazu sollten thermische Behandlungen, Verseifungen der Blockcopolymere, sowohl Umesterungen auf die Naturfasern dienen.

3. Durchführung

3.1. Reaktorsystem

In den vorangegangenen Kapiteln wurde bereits die Notwendigkeit des Ausschlusses von protischen Verbindungen, vor allem Wasser sowie auch Luftsauerstoff für die anionische Polymerisation ausführlich diskutiert. Durch diese Forderung wird an die verwendete Reaktionsapparatur ein besonderer Anspruch gelegt. Diese muss nämlich so beschaffen sein, dass sie von beiden Störfaktoren restlos befreit werden kann. Der Luftsauerstoff wird dabei meistens durch das Evakuieren entfernt, das sich auf der Oberfläche der Glasgeräte befindende Wasser durch das Ausheizen. Da die selben Ansprüche auch an die verwendeten Edukte und Lösemittel angelegt werden, werden diese zumeist in einer der Glovebox unter einer Schutzgasatmosphäre gelagert. Hier findet auch idealerweise das Füllen der Reaktionsgefäße mit den Edukten und Lösemitteln statt, nicht selten auch die Polymerisation selbst. Dadurch lässt es sich am besten vermeiden, dass unerwünschte Verunreinigungen in die Reaktionsmischung gelangen.

Die beschriebene Methode hat für die gestellten Anforderungen jedoch zwei entscheidende Nachteile: Zum einen ist es nicht praktikabel, ein Gas, das Butadien, in die Glovebox einzuschleusen, vor allem angesichts der Tatsache, dass es in der Gasflasche Verunreinigungen enthält, die erst kurz vor der Reaktion entfernt werden können, zum anderen ist die Handhabung größerer Mengen in der Glovebox nicht möglich. Für die spätere Verarbeitung wird zudem wesentlich mehr Material benötigt. Einen Ausweg aus dieser Situation bietet nun das folgende Reaktorsystem (Abb. 32):

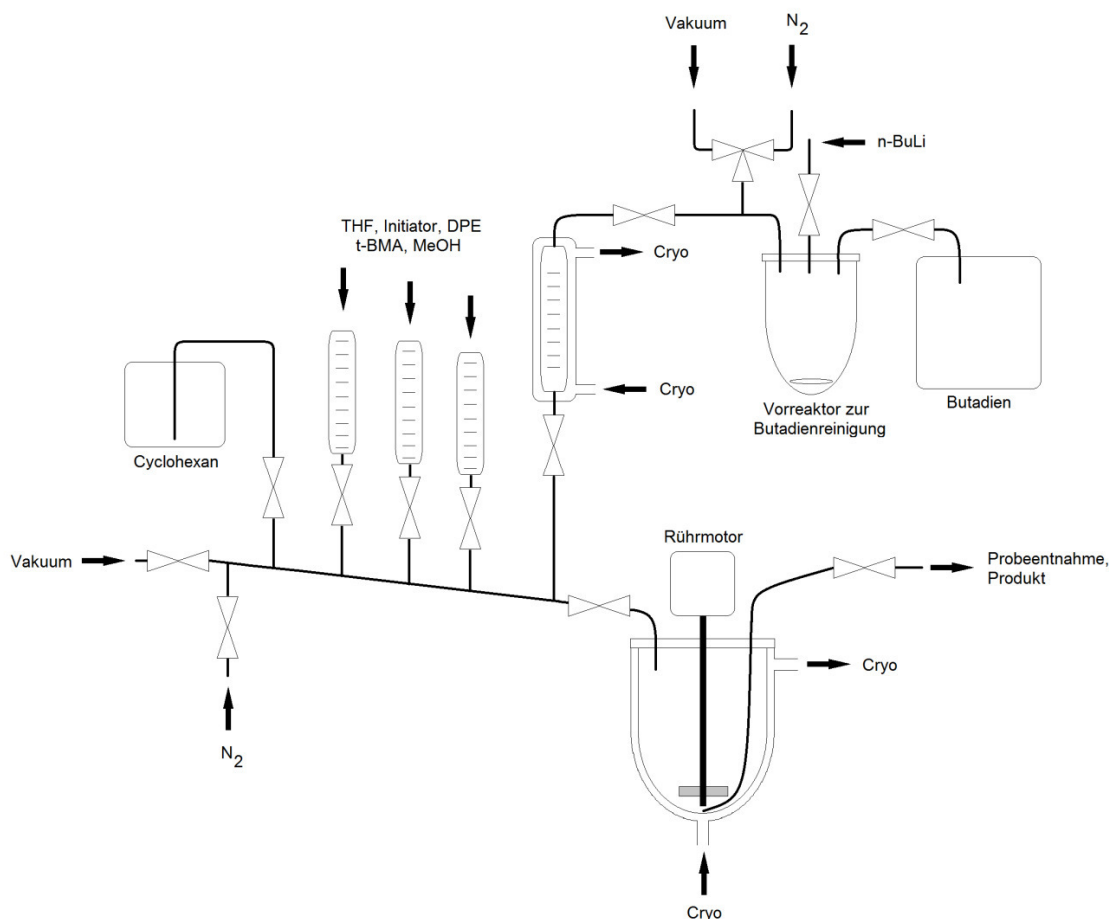


Abb. 32: Reaktorsystem zur anionischen Polymerisation der Blockcopolymeren.

Dieses Reaktorsystem ermöglicht das Arbeiten unter Inert-Bedingungen. Zwar kann es nicht ausgeheizt werden, wie es bei kleinen Gasgeräten der Fall ist, aber es besteht die Möglichkeit des Evakuierens über einen langen Zeitraum (mind. 12 h) und des wiederholten Spülens mit Inert-Gas. Dadurch wird es hinreichend von den beschriebenen Verunreinigungen befreit.

Um zu gewährleisten, dass die eingesetzten Edukte und Lösemittel keine Verunreinigungen in das Reaktionssystem einbringen konnten, wurden drei verschiedene Maßnahmen ergriffen. 1,3-Butadien ist kommerziell nur in einer Reinheit von 99,5% erhältlich. Diese ist für den Einsatz in der anionischen Polymerisation nicht ausreichend. Um das Monomer von den restlichen Verunreinigungen zu befreien, wurde es in den Vorreaktor bei -20° C einkondensiert und mit *n*-BuLi versetzt. Dabei reagierten störende Bestandteile des Butadiengases mit dem *n*-BuLi aber das 1,3-Butadien wurde nicht polymerisiert. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Monomer in eine auf -20° C gekühlte Bürette überkondensiert, von wo es direkt zu der Reaktionsmischung gegeben werden konnte. Das am meisten verwendete Lösemittel Cyclohexan wurde an einer Anionik-Schlenklinie unter Inert-Bedingungen gelagert und direkt über ein Leitungssystem mit Hilfe von Unterdruck in den Reaktor geleitet. Alle weiteren Lösemittel und Edukte wurden in der Glovebox in Glasampullen überführt, an das Reaktorsystem angeschlossen und zu dem jeweiligen Zeitpunkt zu der Reaktionsmischung gegeben. Auf diese Weise ließen sich mehr als 50 g Blockcopolymer pro Ansatz herstellen.

3.2. Voruntersuchungen

Vor der eigentlichen Synthese der Blockcopolymere steht eine Untersuchung von Homopolymeren der Monomere, aus denen die späteren Blöcke aufgebaut werden sollen, an. Dies soll Erkenntnisse darüber liefern, ob die gewünschten Polymere durch polymeranaloge Umesterung hergestellt werden können. Erst anschließend an diese Voruntersuchungen kann die eigentliche Synthese der Blockcopolymere beginnen.

3.2.1. Polybutadien

Synthese und Hydrierung

Der erste Block des herzustellenden Polymeren sollte aus hydriertem Polybutadien bestehen. Je nach Mikrostruktur lässt sich dieser mit unterschiedlichen Polyolefinen mischen. Das hydrierte 1,2-Polybutadien ist mit Polypropylen mischbar, das hydrierte 1,4 Polybutadien mit Polyethylen^[139, 140]. Da dieses Verhalten eine Voraussetzung für den Einsatz als Haftvermittler ist, sollten Modellpolymere aus Polybutadien hergestellt werden, um die Einstellung der Mikrostruktur als auch die nachfolgende Hydrierung näher zu untersuchen^[146].

Im Theorieteil wurde bereits der Einfluss der Polarität des Lösemittels in der anionischen Polymerisation auf die Mikrostruktur des Polybutadiens näher erläutert. Dieses Phänomen wurde ausgenutzt, um den Anteil an 1,2- bzw. 1,4-Verknüpfungen im Polymer einzustellen. Um einen hohen 1,4-Anteil zu erhalten wurde die Polymerisation in reinem Cyclohexan durchgeführt. Für einen hohen 1,2-Anteil wurde ein Cyclohexan/Tetrahydrofuran-Gemisch verwendet. In beiden Fällen wurde sec-BuLi als Initiator verwendet. Das erhaltene Polymer wurde mittels ¹H-NMR untersucht (Abb. 33-Abb. 34).

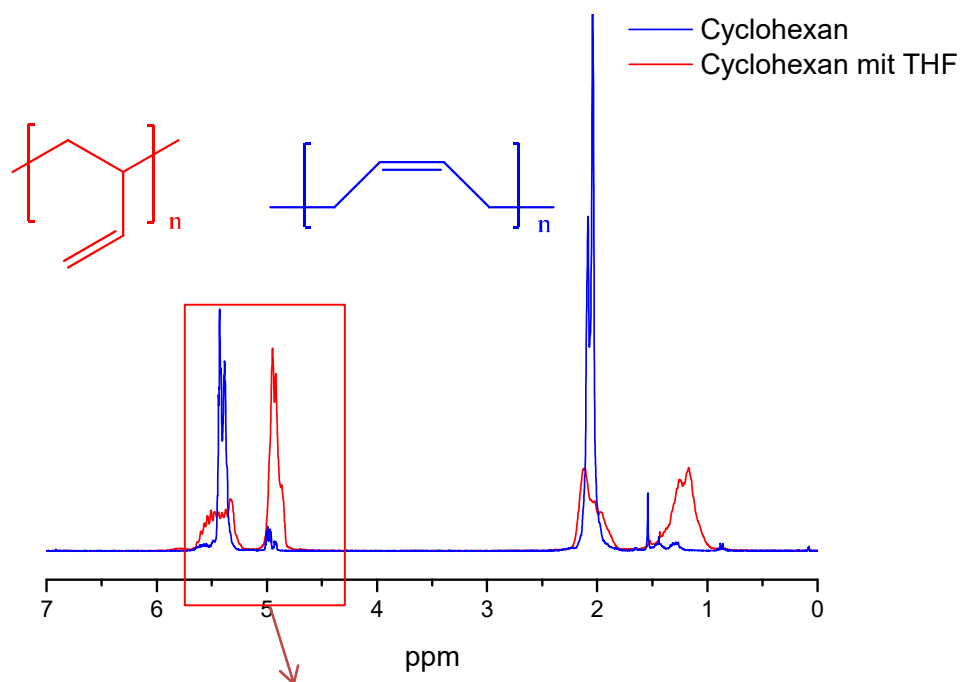


Abb. 33: ^1H -NMR-Spektren von Polybutadien, polymerisiert in Cyclohexan und in einem Cyclohexan/THF-Gemisch.

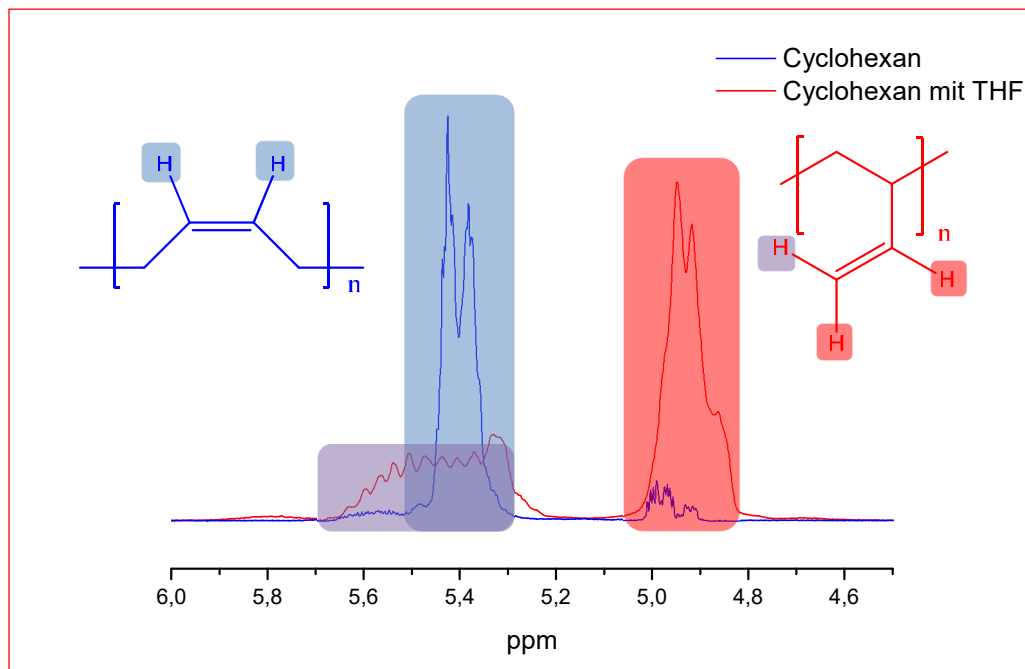


Abb. 34: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektren (Abb. 33) von Polybutadien, polymerisiert in Cyclohexan und in einem Cyclohexan/THF-Gemisch.

Die ^1H -NMR-Spektroskopie ermöglicht eine Bestimmung des Verhältnisses von 1,2- zu 1,4-Verknüpfungen. Von besonderem Interesse dafür ist der in Abb. 34 dargestellte Bereich zwischen 4,8 und 5,8 ppm. Die hier enthaltenen Signale können den olefinischen Protonen des Polybutadiens zugeordnet werden. Zwischen 4,8 und 5,1 ppm befinden sich die Signale von zwei Protonen der

Vinylgruppe der 1,2-verknüpften Butadieneinheit. Die Signale zwischen 5,2 und 5,7 können zum einen den olefinischen Protonen einer 1,4-Einheit und zum anderen einem Proton der Vinylgruppe zugeordnet werden. Über das Integralverhältnis der beiden Signale lässt sich die Zusammensetzung eines jeweiligen Polybutadiens in Bezug auf seine Mikrostruktur bestimmen (Abb. 35). Die *cis*- und *trans*-Zusammensetzung des 1,4-Polybutadiens wurde nicht näher untersucht, da sich vor weiterem Einsatz als Haftvermittler stets der Schritt der Hydrierung anschloss, welcher den Unterschied zwischen den beiden wieder aufhob.

$$A_{1,4}(\%) = \frac{\frac{I_{5,2-5,7} - \frac{I_{4,8-5,1}}{2}}{2}}{\frac{1,5 * I_{4,8-5,1}}{3} + \frac{I_{5,2-5,7} - \frac{I_{4,8-5,1}}{2}}{2}} * 100$$

Abb. 35: Berechnung des prozentualen Anteils ($A_{1,4}(\%)$) an 1,4-Verknüpfungen im Polybutadien mit Hilfe der Integrale (I) der Signale aus der $^1\text{H-NMR}$.^[140]

Bereits bei der Betrachtung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wird deutlich, dass der Anteil an 1,2- Verknüpfungen im Cyclohexan/THF-Gemisch (PBd 1,2) bzw. der 1,4-Verknüpfungen im reinen Cyclohexan (PBd 1,4) nicht zu 100 % erreicht wurde, die genauen Verhältnisse, errechnet mit der Gleichung aus Abb. 35, sind in Tab. 1 aufgeführt. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da auf dem hier beschriebenen Wege stets nur ein Gemisch der beiden Verknüpfungsarten erhalten werden kann. Da aber die jeweilige Verknüpfungsart im hohen Überschuss vorhanden ist, ist die Kompatibilität mit dem gewünschten Polyolefin immer noch gegeben^[140, 199].

Probenname	Lösungsmittel	1,4 Anteil im Polymer (mol%)	M _n (kg/mol)	M _w (kg/mol)	PDI
PBd 1,4	Cyclohexan	92	92	96	1,04
PBd 1,2	Cyclohexan/THF	15	137	147	1,07

Tab. 1: Errechneter Anteil an der jeweiligen Verknüpfungsart im Polybutadien in Abhängigkeit von dem benutzten Lösemittel sowie weitere Charakteristika der Polymere.

Außer dem Anteil an 1,4-Verknüpfungen sind in Tab. 1 auch die Molmassen und die Polydispersitäten der beiden Polymere aufgeführt. Diese Werte wurden mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Die engen Molmassenverteilungen sind dabei typisch für anionisch hergestellte Polymere.

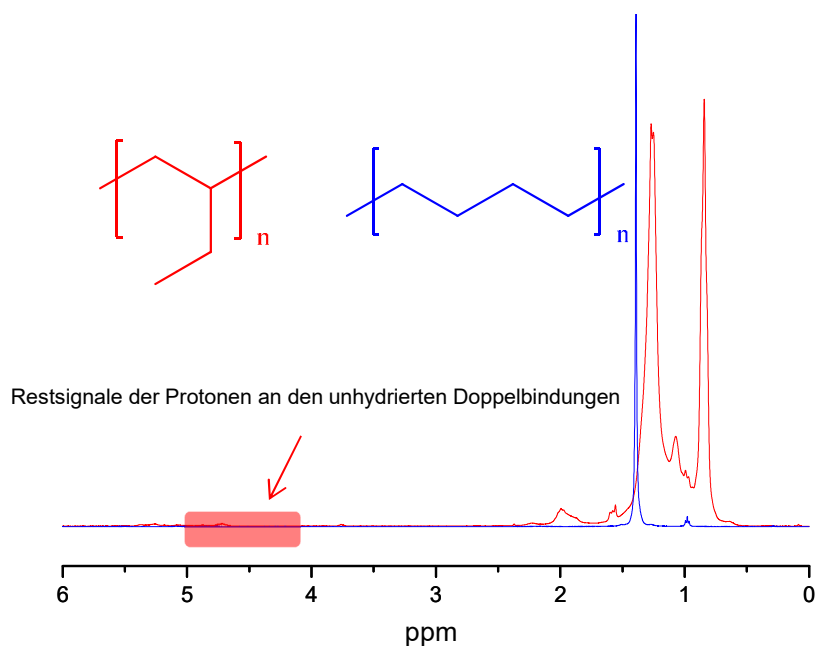


Abb. 36: ^1H -NMR-Spektren von hydrierten Polybutadienen mit unterschiedlichen Mikrostrukturen (hPBd 1,2 und hPBd 1,4).

Nachdem die Polybutadiene erfolgreich synthetisiert werden konnten, wurde das Augenmerk auf ihre Hydrierung gelegt. Diese erfolgte mit gasförmigem Wasserstoff in einem Rührautoklaven der Firma Büchi. Als Katalysator kamen Nickel-bis-(2-ethylhexanoat) mit Aluminiumtrichlorid zum Einsatz^[138]. Als Lösemittel wurde Cyclohexan verwendet. Um den Hydrierungsgrad der Polymere zu bestimmen, wurden diese mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht (Abb. 36: ^1H -NMR-Spektren von hydrierten Polybutadienen mit unterschiedlichen Mikrostrukturen (hPBd 1,2 und hPBd 1,4)). Im Bereich zwischen 4,8 und 5,8 ppm sind die Restsignale der olefinischen Protonen, die sich an den unhydrierten Doppelbindungen befinden. Über die Integration der Signale und deren Vergleich ergeben sich die folgenden Hydrierungsgrade (Tab. 2):

Probenname	Hydrierungsgrad (%)
hPBd 1,4	98,3
hPBd 1,2	97,5

Tab. 2: Hydrierungsgrade der Modellpolymere hPBd 1,2 und hPBd 1,4.

Die ermittelten Hydrierungsgrade zeigen, dass die Reaktion nahezu vollständig verlaufen ist. Die Unterschiede im Hydrierungsgrad sind zwischen den beiden Polymeren vernachlässigbar klein, außerdem befinden sie sich größtenteils im Grenzbereich der Genauigkeit, der quantitativen NMR.

Die durchgeführten Untersuchungen konnten zeigen, dass Polybutadien sowohl wie gewünscht synthetisiert werden kann, als auch, dass die Hydrierung erwartungsgemäß funktioniert.

Hydrolysebeständigkeit von hydriertem Polybutadien

Ein wichtiger Aspekt für den Einsatz von Polybutadien ist die Hydrolysebeständigkeit seiner hydrierten Form. Die späteren Haftvermittler sollen Hydrolysebedingungen ausgesetzt werden, um den Poly-*tert*-Butylmethacrylat-Block in die Polymethacrylsäure zu überführen. Dabei darf der Polybutadien-Block sich nicht verändern. Zwar sollte dieser Reaktionsschritt keine Nebenreaktionen verursachen, dennoch sollten von vorne herein alle Fehlerquellen ausgeschlossen werden. Zu diesem Zweck wurde hPBd-1,4 in THF mit konzentrierter Salzsäure für 18 h unter Rückfluss gekocht. Nach Ausfällen und Trocknen wurde das Polymer mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht und mit dem unbehandelten hPBd-1,4 verglichen (Abb. 37). Die beiden Spektren sind nahezu identisch, die kleinen Unterschiede liegen in dem Bereich der Messgenauigkeit.

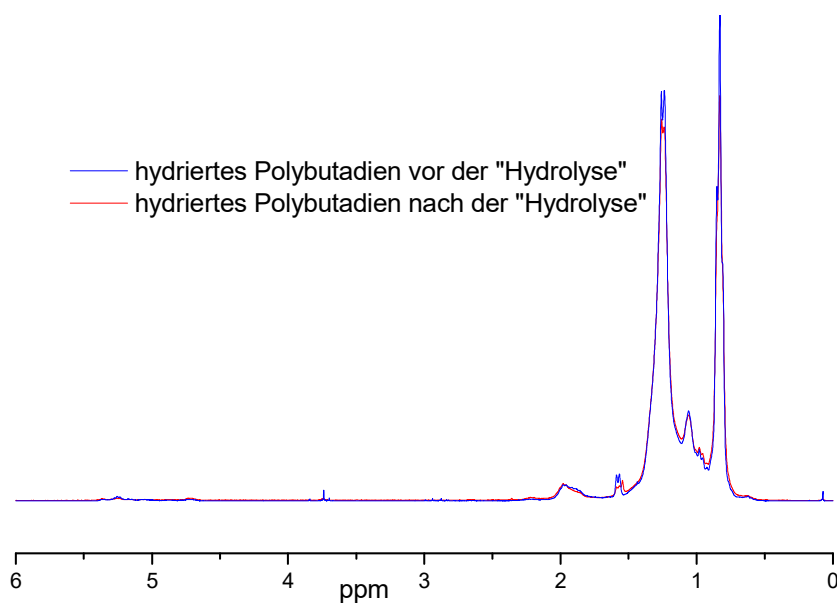


Abb. 37: ^1H -NMR-Spektren von hydriertem Polybutadien (hPBd 1,4) vor und nach Hydrolysebedingungen.

3.2.2. Poly-*tert*-Butylmethacrylat

Für den Einsatz der Blockcopolymere als Haftvermittler war die polymeranaloge Umsetzung des Poly-*tert*-Butylmethacrylat-Blocks von entscheidender Bedeutung. Um diese besser beobachten zu können, wurden zunächst Umsetzungen am Homopolymer durchgeführt. Hier sollte geklärt werden, ob die Polymerisation wie gewünscht von statten geht, und vor allem ein Augenmerk auf das thermische Verhalten des Polymers gelegt werden.

Das Poly-*tert*-Butylmethacrylat wurde ausgewählt, den zweiten Block der angestrebten Haftvermittler zu bilden, da es ausreichend polar ist, um mit den hydrophilen Naturfasern wechselwirken zu können. Zudem kann es auf chemischem Wege an die Fasern angebunden werden, entweder über die Polymethacrylsäure und deren Anhydrid, zu denen PtBMA polymeranalog umgewandelt werden kann, oder direkt über eine vorgeschaltete Umesterungsreaktion. Um das Poly-*tert*-Butylmethacrylat genauer untersuchen zu können, sollten zunächst Modellpolymere hergestellt werden.

Anionische Polymerisation von Poly-*tert*-Butylmethacrylat

Wie bereits erklärt, unterscheidet sich die anionische Polymerisation von Methacrylaten aufgrund ihrer Carbonylgruppe von der der meisten anderen vinylischen Monomere. Aus den genannten Gründen – Angriff an der Carbonylfunktion – wird das 1,1-Diphenylhexyllithium (DPHLi), welches nur an der leicht zugänglichen, vinylischen Doppelbindung angreifen kann, als Initiator verwendet (Abb. 38). Das Backbiting, welches am lebenden Ende der Poly-*tert*-Butylmethacrylatketten stattfinden kann, wird durch das Arbeiten bei niedrigen Temperaturen (-40 °C) unterbunden.

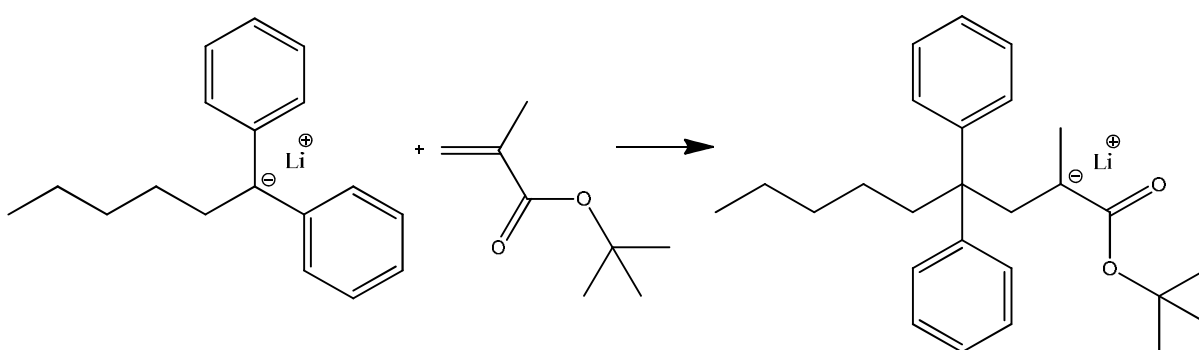


Abb. 38: Initiierung von *tert*-Butylmethacrylat mit 1,1-Diphenylhexyllithium (DPHLi).

Unter Beachtung der oben genannten Punkte wurde in Anlehnung an A. Leon *et al* *tert*-Butylmethacrylat in THF mit DPHLi polymerisiert und anschließend mittels ¹H-NMR (Abb. 39), FTIR

(Abb. 40) und GPC charakterisiert^[141]. Es wurde ein Polymer erhalten mit einer Molmasse (M_n) von 91,7 kg/mol und einer Polydispersität von 1,17.

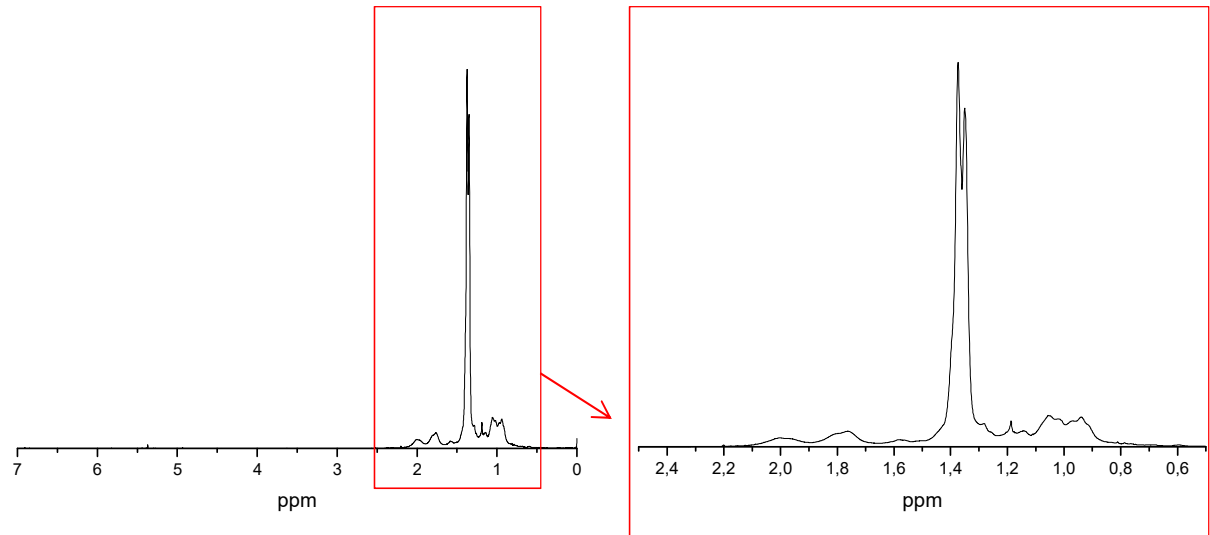


Abb. 39: ^1H -NMR-Spektrum von Poly-*tert*-Butylmethacrylat (a), Ausschnitt des Spektrums um 1,5 ppm (b).

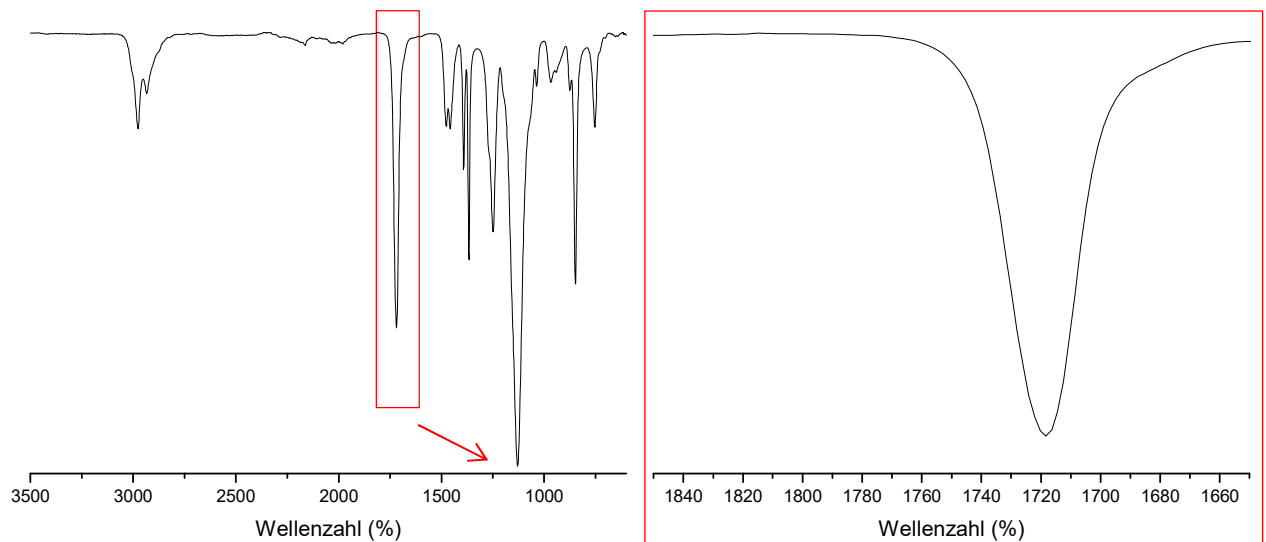


Abb. 40: FTIR-Spektrum des Poly-*tert*-Butylmethacrylats (a), Ausschnitt des Spektrums mit der Carbonylbande der Estergruppe (b).

Im ^1H -NMR-Spektrum sind die erwarteten Signale zu erkennen. Vor allem das Signal der Protonen der *tert*-Butylgruppe bei 1,4 ppm zeichnet sich deutlich ab. Auch das FTIR-Spektrum zeigt die erwarteten

Banden, hier ist vor allem die Carbonylbande der Estergruppe bei 1720 cm^{-1} von großem Interesse, da sie als Referenz zur Charakterisierung der Derivate und Folgeprodukte geeignet ist ^[59]. In Tab. 3 sind die aus der Untersuchung mittels GPC erhaltenen Werte zusammengefasst. Diese zeigen für anionisch hergestellte Polymere typische Werte. Somit lässt sich zeigen, dass das Poly-*tert*-Butylmethacrylat sich wie gewünscht und in der Literatur beschrieben herstellen lässt.

Probe	M _n (kg/mol)	M _w (kg/mol)	PDI
PtBMA	91,7	107	1,17

Tab. 3: Mittels GPC ermittelte Werte für das anionisch hergestellte Poly-*tert*-Butylmethacrylat.

„Hydrierung“ von Poly-*tert*-Butylmethacrylat

Bereits beim 1,3-Polybutadien musste untersucht werden, ob die Hydrierung des Poly-*tert*-Butylmethacrylats keinen negativen Einfluss auf dieses nahm. Ebenso musste sichergestellt werden, dass Poly-*tert*-Butylmethacrylat nicht von der Hydrierungsreaktion des 1,3-Polybutadiens beeinflusst wurde. Dazu wurde das PtBMA in Cyclohexan gelöst und in einem Rührautoklaven mit gasförmigem Wasserstoff und Nickel-bis-(2-ethylhexanoat) mit Aluminiumtrichlorid als Katalysator umgesetzt. Weder mit GPC noch mit ^1H -NMR konnte eine Veränderung festgestellt werden.

Somit zeigt sich, dass das gewählte Katalysatorsystem keine unerwünschten Nebenreaktionen mit den Blockcopolymeren bzw. mit dem Poly-*tert*-Butylmethacrylat-Block eingeht. Damit kann der Katalysator für den vorgesehenen Zweck eingesetzt werden.

Thermischer Zerfall von PtBMA

Vor der Synthese der Blockcopolymere wurde das thermische Verhalten von Poly-*tert*-Butylmethacrylat genau untersucht. Zum einen musste sichergestellt werden, dass das Polymer den hohen thermischen Belastungen (über 200°C) während der Verarbeitung stand hält, zum anderen war die thermische Umwandlung des Polymers in das Anhydrid von großem Interesse ^[145], insbesondere, weil die hierzu vorliegenden Arbeiten aus einer Zeit stammen, in der die heute zur Verfügung stehende Analysemethoden nicht verfügbar waren.

Vor allem die Temperaturen, bei denen die einzelnen Zerfallsschritte einsetzen, sind von großer Bedeutung. Da der eigentliche Haftvermittler, das Anhydrid der Methacrylsäure, während des Compoundiervorganges insitu entstehen soll, ist es natürlich wichtig zu wissen, bei welchen Temperaturen welche Prozesse ablaufen. Um diese zu ermitteln, wurde anionisch hergestelltes Poly-*tert*-Butylmethacrylat mit der Thermogravimetrie (TGA) untersucht.

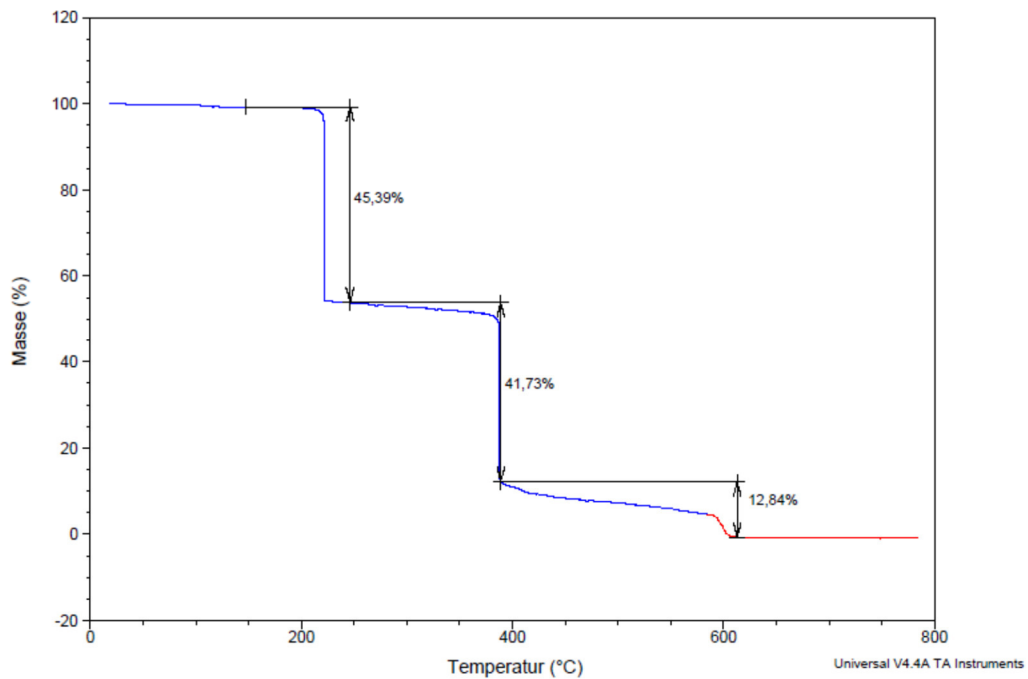


Abb. 41: Thermogravimetrische Untersuchung von Poly-*tert*-Butylmethacrylat (Dynamischer (Hi-Res) Modus).

In Abb. 41 sind zwei Masseverluststufen zu beobachten, die erste beginnt bei etwa 200 °C und reduziert die Gesamtmasse auf 55% des Ausgangswertes. Dies entspricht ziemlich genau den 54,2 %, die für das Anhydrid der Polymethacrylsäure errechnet wurden. Das bedeutet, dass sowohl die Abspaltung von Isobuten als auch die von Wasser in der ersten Masseverluststufe zusammenfallen. Die zweite Masseverluststufe beginnt bei etwas unter 400 °C, es handelt sich hierbei um die Zersetzung des Polymers. Ebenfalls kann in Abb. 41 ein schwacher Masseverlust bei niedrigeren Temperaturen beobachtet werden, dieser kann einer einsetzenden Depolymerisation des Poly-*tert*-Butylmethacrylats zugeordnet werden, welche aber durch die Ausbildung des Anhydrids aufgehalten wird, und erst bei weit höheren Temperaturen (zweite Masseverluststufe) wieder einsetzt. Ebenso könnte es sich um einen Trocknungsprozess handeln.

Die in Abb. 41 dargestellte TGA-Untersuchung wurde in einem dynamischen (Hi-Res) Modus aufgenommen. Dies bedeutet, dass bei einem Masseverlust der Aufheizprozess angehalten wird. Die Probe wird solange isotherm gehalten, bis der Abbauprozess abgeschlossen, und kein weiterer Masseverlust zu beobachten ist. Dies hat den Vorteil, dass zwei etwas weiter voneinander entfernte Prozesse ohne Überlappung aufgelöst werden können. Im Fall von Poly-*tert*-Butylmethacrylat sind die Isobuten- und Wasserabspaltung so nahe bei einander, dass sie in diesem Modus zusammenfallen, und nicht mehr voneinander unterschieden werden können. Um dieses Messproblem zu umgehen, wurden weitere Messungen mit einer konstanten Aufheizrate von 1K/min durchgeführt (Abb. 42).

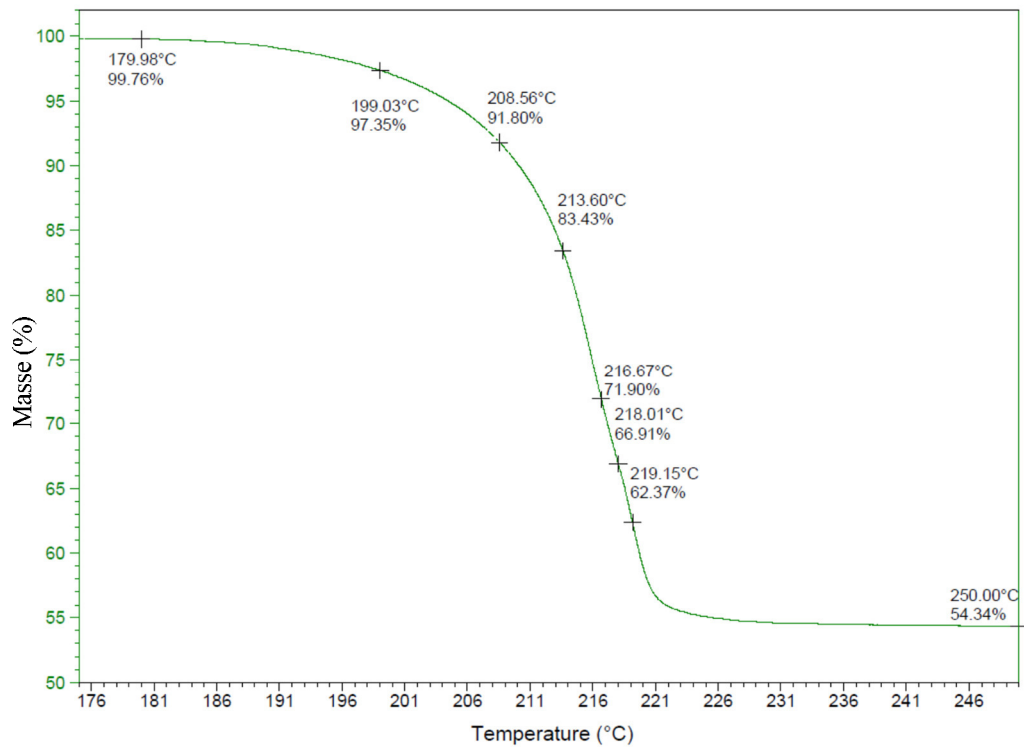


Abb. 42: Thermogravimetrische Untersuchung von Poly-*tert*-Butylmethacrylat im Bereich der Isobutyl- und Wasserabspaltung (Aufheizrate: 1K/min).

Der Unterschied in der Messmethode zeigt sich zum einen in der Erniedrigung der Temperaturen, bei denen der Masseverlust einsetzt, was durch die langsamere Aufheizrate bedingt ist. Zum anderen verändert sich auch der Verlauf der Kurve. Bei näherer Betrachtung können zwei verschiedene Prozesse beobachtet werden. Dies wird insbesondere bei Betrachtung der Ableitung der Kurve in Abb. 43 deutlich, bei der zwei Minima bei 216 °C und 219 °C beobachtet werden können.

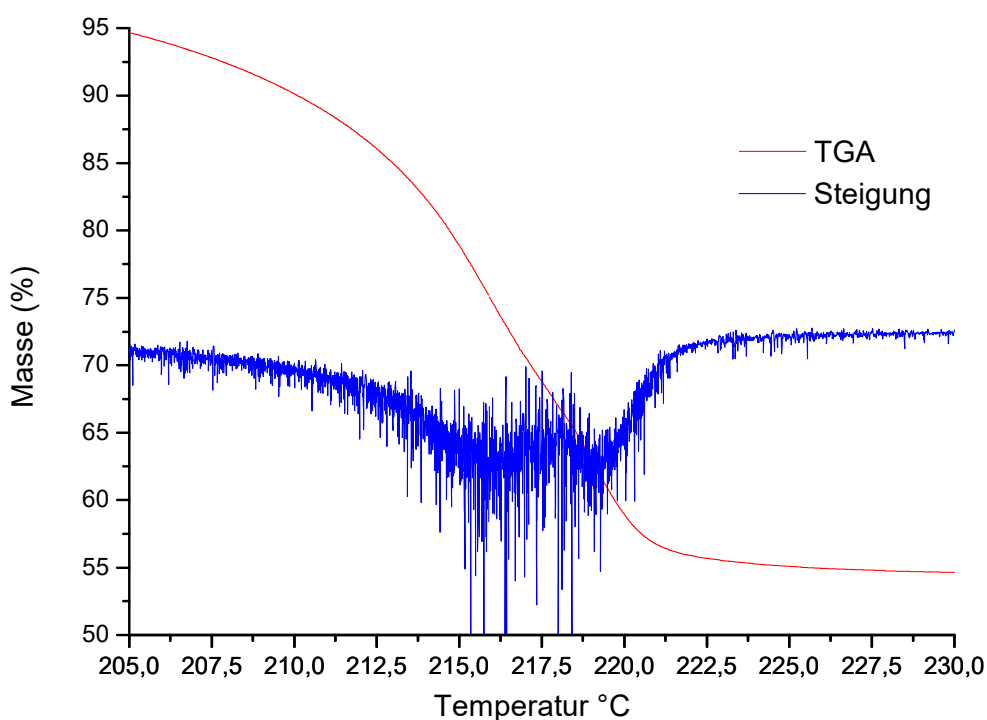


Abb. 43: Thermogravimetrische Untersuchung von Poly-*tert*-Butylmethacrylat und die Steigung der Kurve.

Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesen beiden Prozessen um die Abspaltung von Isobuten (Minima bei 216°C) und die anschließende Ausbildung des Anhydrids durch Wasserabspaltung (Minima bei 219 °C) handelt. Um dies zu verifizieren, wurden weitere TGA-Messungen durchgeführt, die bei unterschiedlichen Temperaturen abgebrochen wurden, um die Probenrückstände mit Hilfe der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) zu untersuchen. In Abb. 42 sind die einzelnen Temperaturen bzw. Massenprozent dargestellt, an denen eine Untersuchung stattfand.

In Abb. 44 und Abb. 45 sind die FTIR-Spektren der mit der TGA vorbereiteten Proben dargestellt. Anhand dieser lässt sich der Verlauf des Abbauprozesses nachvollziehen. Zunächst entsteht die Polymethacrylsäure, dies lässt sich an der Zunahme der Absorption in dem Bereich von 3600-2300 cm^{-1} (charakteristisch für Carbonsäuren in kondensierter Phase^[142]) und der Bande bei 1700 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}$) erkennen. Außerdem verschwindet die Bande bei 1718 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}$), die dem Ester von Poly-*tert*-Butylmethacrylat zugeordnet werden kann. Die bei 220 °C entnommene Probe enthält den höchsten Anteil an der Polymethacrylsäure. Im weiteren Verlauf der Reaktion wird die gebildete Säure weiter zum Anhydrid umgesetzt. Die der Säure zugeordneten Signale verschwinden, dafür entstehen bei 1800 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}$) und 1750 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}$) zwei für ein cyclisches Anhydrid typische Absorptionsbanden^[200].

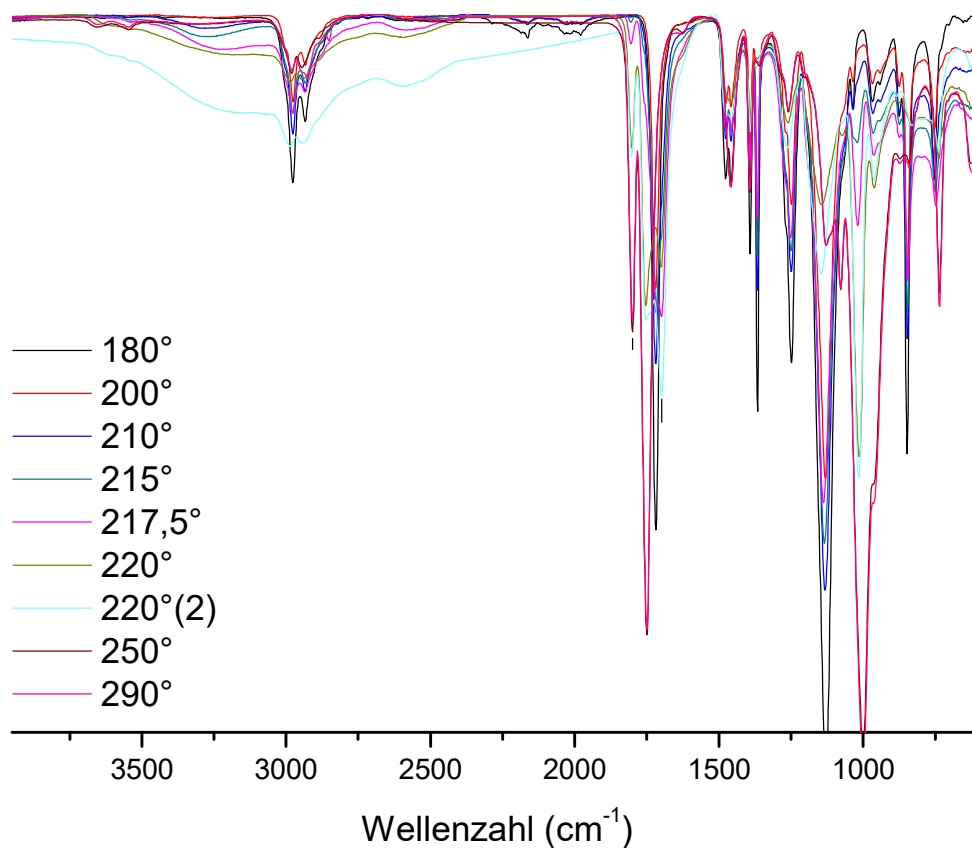


Abb. 44: FTIR Spektren der in der TGA untersuchten Proben von Poly-tert-Butylmethacrylat in Abhängigkeit von der Temperatur, an der die jeweilige Messung unterbrochen wurde.

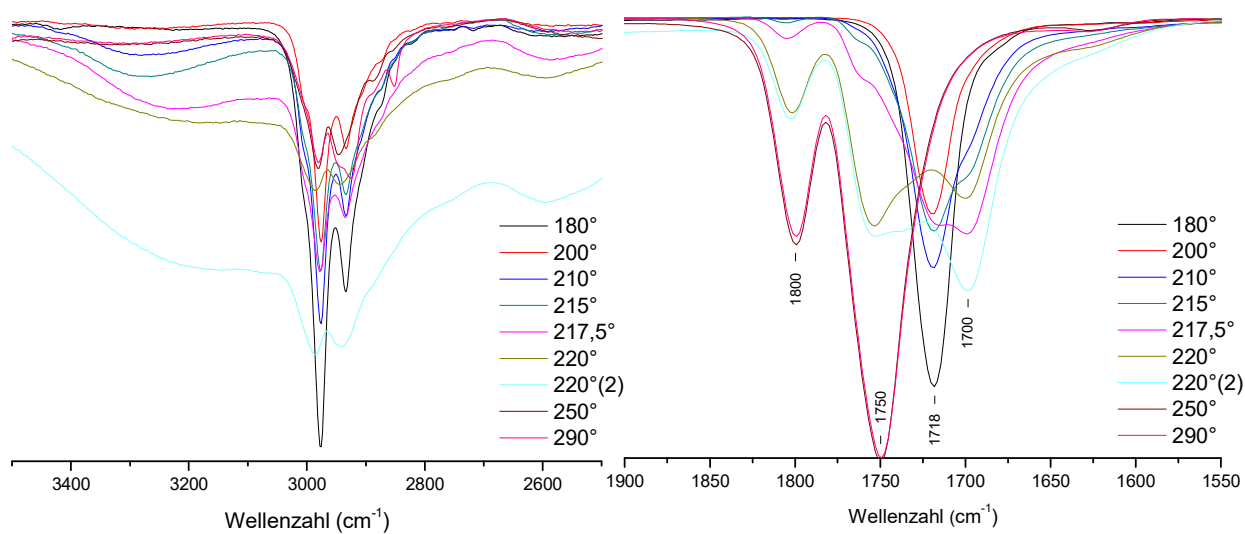


Abb. 45: Vergrößerung der Signale um 3000 cm^{-1} (a) und 1750 cm^{-1} (b) aus Abb. 44.

Eine weitere Möglichkeit, den thermischen Zerfall von Poly-*tert*-Butylmethacrylat zu untersuchen, bietet die Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Pyrolyse-GC/MS). Bisher lag das Augenmerk auf den festen Rückständen, diese Methode aber untersucht die flüchtigen Verbindungen, die während der Zerfallsreaktionen entstehen. Dazu wird die Probe in die Reaktionskammer gegeben, die auf eine ausgewählte Temperatur aufgeheizt ist. Die entstehende Gasphase wird zunächst chromatographisch getrennt. Anschließend können die einzelnen Peaks massenspektrometrisch untersucht werden.

Im Fall von Poly-*tert*-Butylmethacrylat wurde für die Pyrolyse eine Temperatur von 210 °C gewählt. Somit konnte das in Abb. 46 dargestellte Chromatogramm aufgenommen werden. Im Bereich von 5 min ist ein großer Peak zu erkennen, der die Abspaltung einer flüchtigen Substanz anzeigt. Das Massenspektrum dieses Peaks zeigt, dass es sich um Isobuten handelt (Abb. 47). Als Vergleich ist in Abb. 48 ein Massenspektrum von Isobuten aufgeführt. Beide Spektren stimmen gut überein, die in Abb. 47 fehlenden Signale unter 30 m/z sind messtechnisch bedingt. Somit bestätigt auch die Pyrolyse-GC/MS den angenommenen Verlauf der Zersetzungsreaktionen des Poly-*tert*-Butylmethacrylats.

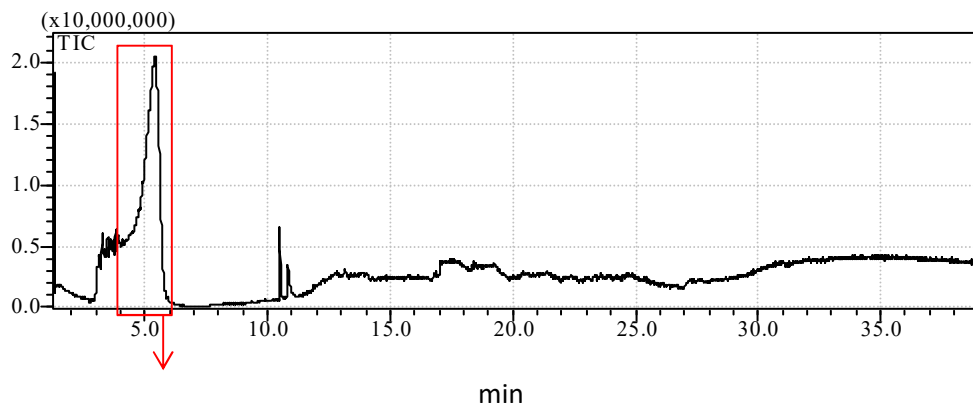


Abb. 46: Totalionenchromatogramm der Gasphase von Poly-*tert*-Butylmethacrylat bei 210 °C.

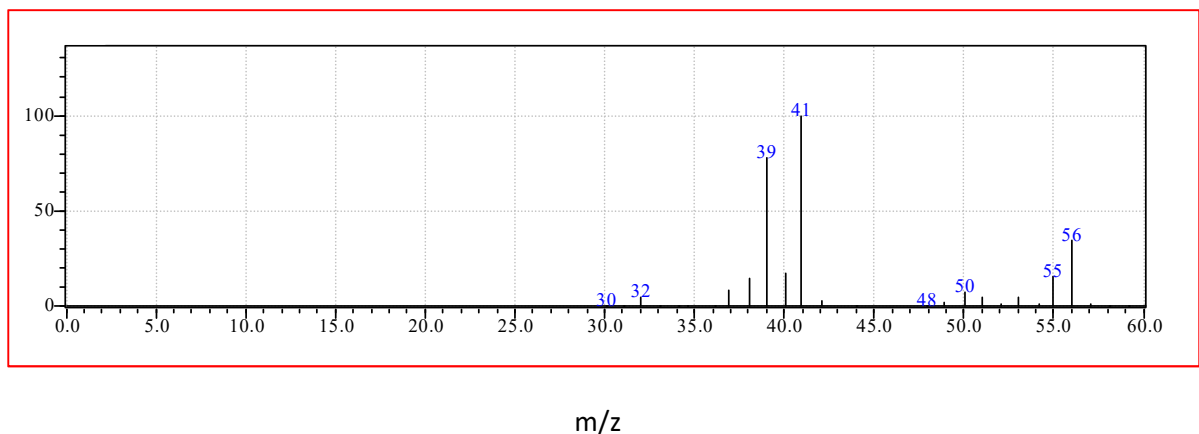


Abb. 47: Massenspektrum des Peaks bei 5 min im Totalionenchromatogramm.

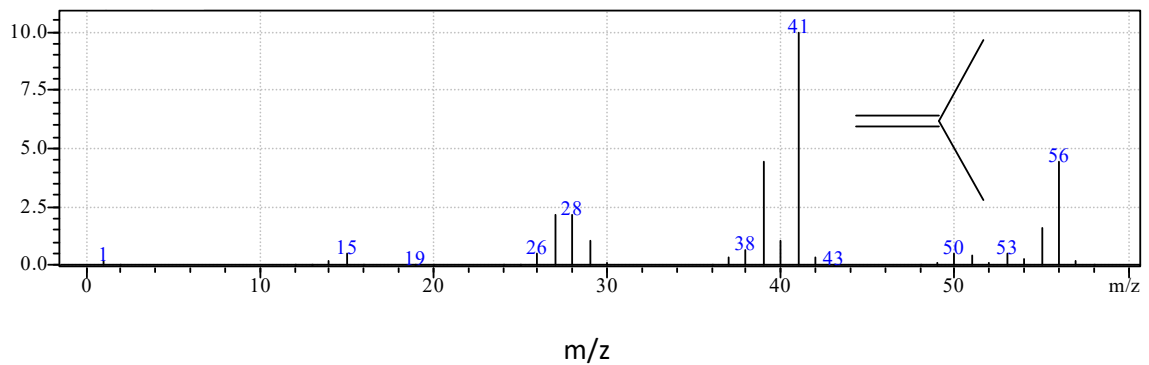


Abb. 48: Vergleichsmassenspektrum von Isobuten.

Die hier gemachten Untersuchungen haben gezeigt, dass Poly-*tert*-Butylmethacrylat für die Verarbeitung bei hohen Temperaturen durchaus geeignet ist. Es depolymerisiert bei diesen Temperaturen nicht, sondern wird zum Anhydrid umgewandelt. Dies könnte von großem Interesse für den späteren Einsatz als Haftvermittler sein. Wenn sich das Anhydrid in ausreichendem Maße während des Extrusionsvorgangs ausbildet, könnte das Polyolefin-*b-tert*-Butylmethacrylat direkt ohne weitere Vorbehandlung zugegeben werden und seine haftvermittelnde Wirkung entfalten. Das bei der Umwandlung zum Anhydrid entstehende Wasser – siehe dazu die thermo-gravimetrischen Untersuchungen – konnte mit dieser Methode leider nicht nachgewiesen werden.

Esterhydrolyse von Poly-*tert*-Butylmethacrylat zu Polymethacrylsäure

Blockcopolymeren aus hydriertem 1,3-Polybutadien und Polymethacrylsäure sollten im Verlauf der hier vorliegenden Arbeit auf ihre Eigenschaften als Haftvermittler untersucht werden. Dazu sollte sichergestellt werden, dass Poly-*tert*-Butylmethacrylat sich in die Polymethacrylsäure überführen lässt. Um diese polymeranaloge Reaktion zu bewerkstelligen, wurde Poly-*tert*-Butylmethacrylat in THF gelöst, mit konzentrierter Salzsäure versetzt und für 18 h unter Rückfluss gekocht. Nach Ausfällen in Methanol und Trocknen unter Vakuum wurde das Produkt mit FTIR- und ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht (

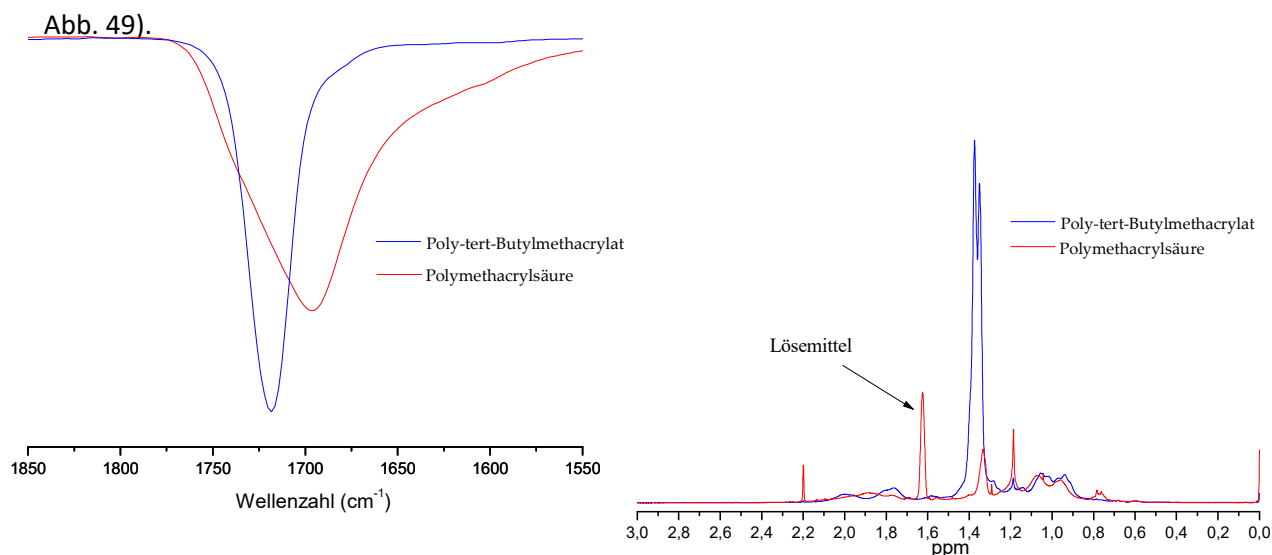


Abb. 49: FTIR-Spektrum (a) und ^1H -NMR-Spektrum (b) von PtBMA vor und nach der Hydrolyse zu der Polymethacrylsäure.

Beide Untersuchungen zeigen, dass die erwünschte Polymethacrylsäure erhalten wird. Im FTIR-Spektrum kann eine Verschiebung der Carbonylbande von 1720 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}$) – eine Wellenzahl, die dem Ester zugeordnet werden kann – auf etwa 1700 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}$) – eine Bande, charakteristisch für eine Carbonsäure – beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum kann das Signal der *tert*-Butylgruppe nach der Hydrolyse hingegen nicht mehr beobachtet werden. Beide Messungen belegen das Entstehen der Säure.

Parallel zur sauren Esterhydrolyse wurde auch eine basische durchgeführt. Dazu wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der sauren Hydrolyse eine konzentrierte KOH-Lösung statt der Salzsäure zugeführt. FTIR- und ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten die gleichen Ergebnisse: Polymethacrylsäure konnte quantitativ erhalten werden.

Da die Reaktion am Homopolymeren erfolgreich verlaufen ist, sollte auch das Blockcopolymer, dessen Synthese im folgenden Abschnitt beschrieben wird, mit dieser Reaktion in die gewünschte Säureform überführt werden können.

3.3. Synthese

3.3.1. Herstellung der Blockcopolymere

Die Voruntersuchungen haben gezeigt, dass sowohl Polybutadien als auch Poly-*tert*-Butyl-methacrylat sich als Blöcke für die Vorläuferpolymere der Haftvermittler eignen. Beide wurden bereits einzeln synthetisiert und müssen nun ein gemeinsames Polymer bilden. Vereinfacht kann die Synthese als eine Abfolge beider Polymerisationen hintereinander angesehen werden. Zunächst wird 1,3-Butadien polymerisiert, bis das gesamte Monomer verbraucht ist. Die Reaktion wird aber nicht wie bei der Synthese des Homopolymers abgebrochen, sondern die lebenden, anionischen Polymerketten werden als Makroinitiator für das *tert*-Butylmethacrylat verwendet. Dazu werden sie mit 1,1-Diphenylethylen endgecapt. Der Grund für die Verwendung von 1,1-Diphenylethylen ist der gleiche wie bei der Homopolymerisation von *t*-BMA: Der Angriff am Kohlenstoff der Carbonylgruppe muss unterbunden werden. Abb. 50 zeigt beispielhaft den Syntheseweg für ein Blockcopolymer mit hauptsächlich 1,4-Verknüpfungen im Polybutadien-Block. Um einen hohen 1,2-Anteil im 1,3-Polybutadien-Block zu erreichen, muss, äquivalent zur Homopolymerisation, statt des reinen Cyclohexans als Lösemittel ein Cyclohexan/THF-Gemisch im ersten Reaktionsteil eingesetzt werden.

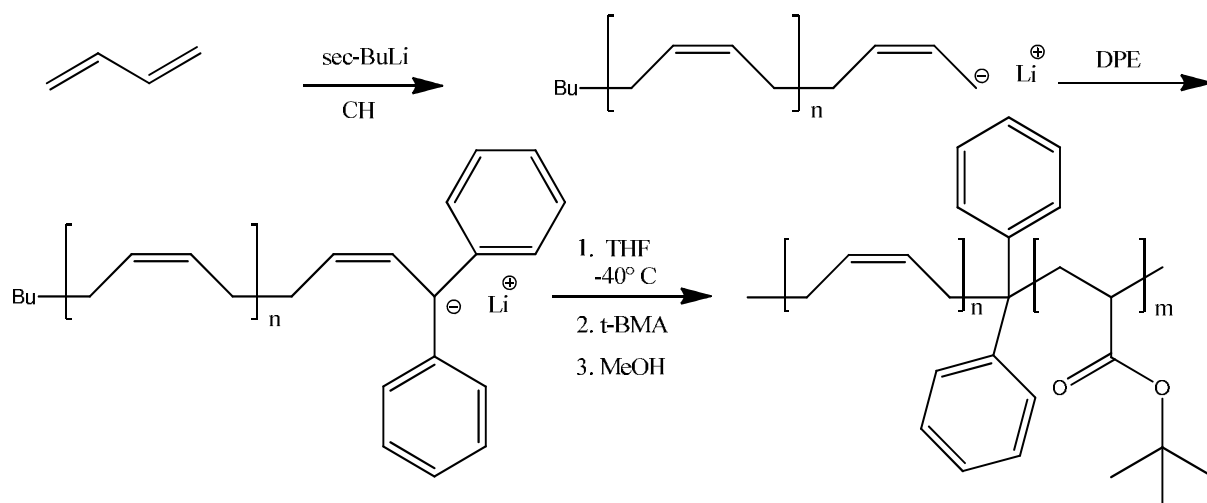


Abb. 50: Syntheseweg eines Blockcopolymers aus 1,4 verknüpftem 1,3-Polybutadien und *tert*-Butylmethacrylat.

Als ein wichtiger Parameter der Polymersynthese erwies sich hier die Reaktionszeit der Polybutadien-Blöcke. In den ersten Versuchen wurden 1,2-verknüpfte Polybutadien hergestellt. Es zeigte sich, dass eine Reaktionszeit von über 40 min zu Abbrüchen der Ketten führte. Dieses Phänomen äußerte sich erst in einer scharfen bimodalen Verteilung der fertigen Blockcopolymere, jedoch nicht in einer Verbreiterung der Molmassenverteilung der Polybutadien-Blöcke. Die Abbruchreaktionen fanden also statt, nachdem das monomere Butadien verbraucht und bevor der zweite Block aufgebaut wurde, denn alle abgebrochenen Ketten waren gleich lang. Ein Beweis dafür war die Tatsache, dass diesem Effekt entgegengewirkt werden konnte, indem das 1,1-Diphenylethylen spätestens 30 min nach

Initiierung der Polymerisation zugegeben wurde. Die so endgecapten, lebenden Ketten blieben nahezu beliebig lange abbruchfrei, die hergestellten Blockcopolymere waren nahezu monodispers.

Im nächsten Schritt wurden 1,4-Polybutadien basierte Blockcopolymere synthetisiert. Auch hier kam die zuvor erarbeitete Reaktionszeit des ersten Blocks von 30 min zum Einsatz. Das Ergebnis war eine breite Verteilung der Molmassen der Blockcopolymere. Die Untersuchung der ersten Blöcke zeigte wieder eine für anionische Polymerisation übliche Verteilung, allerdings mit einer niedrigen mittleren Molmasse als errechnet. Die 30 min Reaktionszeit reichten also nicht aus, um die Polymerisation des Butadiens zu vollenden, das noch vorhandene Monomer störte im anschließenden Schritt die Polymerisation des *tert*-Butylmethacrylats und verursachte Nebenreaktionen. Um dieses Problem zu beheben wurden in weiteren Versuchen 1,5 h als geeignete Reaktionszeit für die Polymerisation von 1,4-Polybutadien ermittelt – natürlich bezogen auf die erwünschten Blocklängen bzw. das eingesetzte Verhältnis von Monomer zu Initiator.

Auf die beschriebene Art und Weise konnten nun mit dem im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Reaktorsystem Blockcopolymere hergestellt werden. Vor der Zugabe des zweiten Monomers wurde jeweils eine Probe entnommen und mit Methanol versetzt, um die Polymere bezüglich ihrer Zusammensetzung untersuchen zu können. Sowohl die so erhaltenen Polybutadien-Blöcke als auch die fertigen Blockcopolymere wurden mittels ^1H -NMR (Abb. 51) und GPC (Abb. 52) untersucht, um sie anschließend miteinander verglichen zu können.

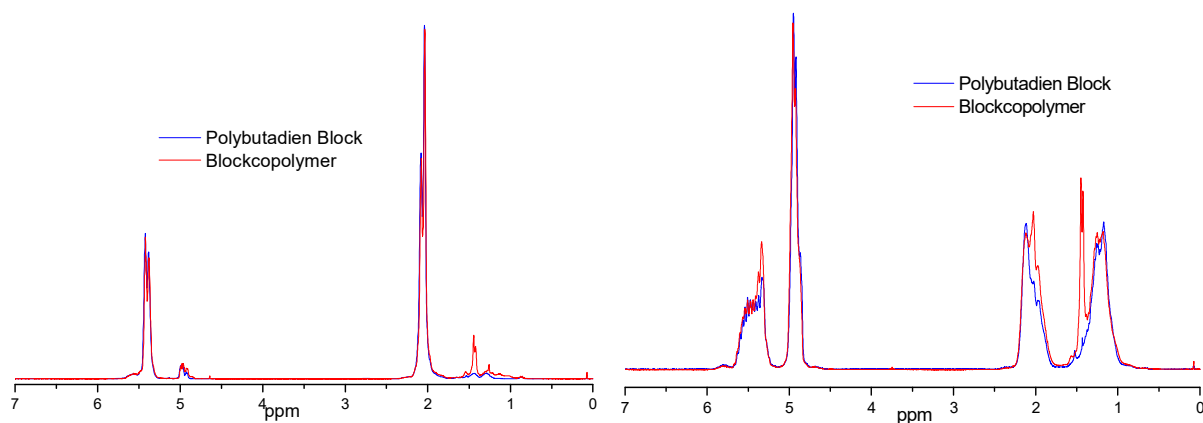


Abb. 51: ^1H -NMR Spektren des Polybutadien-Blocks (1. Block) und des fertigen Blockcopolymers mit vorwiegend 1,4-Verknüpfungen (a) und 1,2-Verknüpfungen (b).

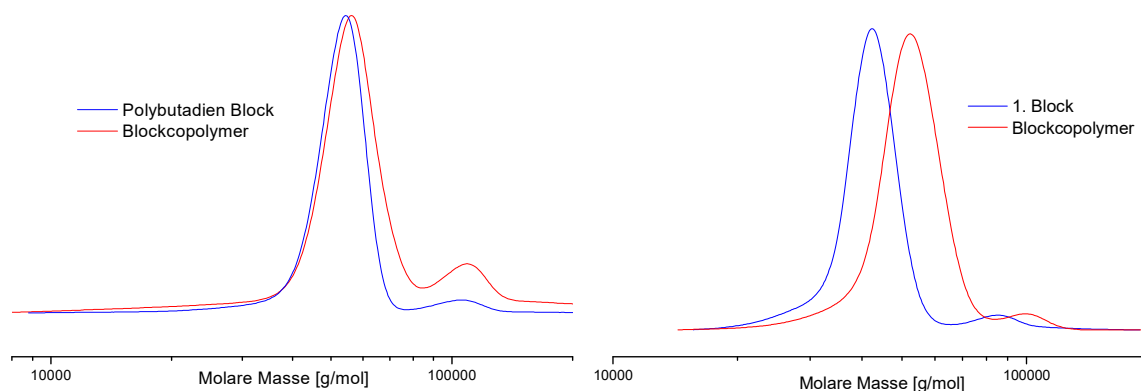


Abb. 52: Molmassenverteilung des Polybutadien-Blocks (1. Block) und des fertigen Blockcopolymer, mit vorwiegend 1,4-Verknüpfungen (a) und 1,2-Verknüpfungen (b).

In den ^1H -NMR-Spektren kann deutlich das Signal der *tert*-Butylgruppe bei 1,4 ppm beobachtet werden. Dieses Signal bestätigt das Vorhandensein von Blockcopolymeren, da aufgrund der Natur der anionischen Polymerisation kein Homo-poly-*tert*-Butylmethacrylat entstehen kann. Leider liefert die ^1H -NMR keine Möglichkeit, die Zusammensetzung der Polymere zu bestimmen, da sich die Signale überschneiden. Eine erste Abschätzung an dieser Stelle ist allerdings durchaus möglich. In beiden Fällen ist die in etwa zu erwartende Signalintensität der *tert*-Butylgruppe zu beobachten, die für eine gelungene Reaktion spricht. Leider kann mit dieser Messmethode nicht ausgeschlossen werden, dass Poly-1,3-Butadienketten abbrechen, und das Wachstum des *tert*-Butylmethacrylat-Blocks nur an einigen wenigen Ketten stattfindet. Diese Informationen können aber der GPC entnommen werden. Hier kann anhand der Lage der Kurven ermittelt werden, welche mittlere Molmasse der erste Block und das Blockcopolymer haben. Daraus lässt sich das tatsächliche Blocklängenverhältnis ermitteln. Zudem kann anhand der Kurvenform der Reaktionsverlauf nachvollzogen werden: In Abb. 52 wächst das Molekulargewicht des Blockcopolymer im Vergleich zum ersten Block an, die Verteilung bleibt monomodal. Würde es zu Abbrüchen des ersten Blocks kommen, so würde man eine bimodale Verteilung erwarten. Das kleine Signal im hohen Bereich resultiert zum einen aus einer Kopplung zweier Ketten beim Abbruch, zum anderen aus einer Nebenreaktion, die von Dienen aufgrund ihrer Struktur eingegangen werden kann^[105]. Dafür spricht zum einen ihre Lage bei der doppelten Molmasse der Hauptverteilung, zum anderen verschiebt sich ihre Lage im gleichen Maße wie auch die Hauptverteilung vom ersten Block zum Blockcopolymeren. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die Molmassenangaben relativ zu einem Polystyrolstandard gemacht wurden. Deshalb können die tatsächlichen Werte von den angegebenen abweichen. Somit sollte das Augenmerk mehr auf die Unterschiede der Kurven zueinander und ihre Form, statt auf ihre tatsächliche Lage gelegt werden.

In Tab. 4 sind die hergestellten Blockcopolymer aufgelistet. Die Vielzahl der Versuche kommt dadurch zustande, dass die Variation der Blocklängen der Blockcopolymer als eine Einflussgröße auf die Eigenschaften der Haftvermittler untersucht wurde. So beinhaltet die Tabelle auch die Zusammensetzung und Molmasse der Copolymer. Die Polymere mit einer Nummer zwischen 300 und 349 haben einen hohen Anteil 1,2-Verknüpfungen im Poly-1,3-Butadien-Block, während die Polymere ab 350 einen hohen 1,4-Verknüpfungsanteil aufweisen.

Probe PBtBMA	Löse- mittel*	1,2-Anteil in PB [mol-%]	tBMA- Anteil [mol-%]	Mn [kg/mol]
301	CH/T	85	3,9	60,4
302	CH/T	85	3,9	70,6
303	CH/T	85	3,4	102,0
304	CH/T	85	3,0	56,8
305	CH/T	85	4,7	69,0
306	CH/T	85	8,7	184,0
307	CH/T	85	3,7	361,0
308	CH/T	85	2,1	141,5
309	CH/T	85	0,9	380,0
310	CH/T	85	9,9	67,0
311	CH/T	85	5,3	68,0
312	CH/T	85	10,5	146,0
313	CH/T	85	2,9	128,0
314	CH/T	85	2,8	21,5
315	CH/T	85	8,7	37,0
316	CH/T	85	6,7	53,0
317	CH/T	85	5,6	43,0
318	CH/T	85	30,0	24,0
319	CH/T	85	8,1	52,0
320	CH/T	85	8,7	184,0
325	CH/T	85	0,9	556,2
326	CH/T	85	2,4	605,2
327	CH/T	85	3,7	209,8
328	CH/T	85	4,1	480,0
329	CH/T	85	3,7	699,5
351	CH	8	3,9	37,2

352	CH	8	5,1	300,0
353	CH	8	8,5	72,0
354	CH	8	3,9	37,2
356	CH	8	0,5	65,4
357	CH	8	0,5	7,1
358	CH	8	0,5	114,7
359	CH	8	5,2	67,4
360	CH	8	1,1	80,1
361	CH	8	0,9	119,2
362	CH	8	1,1	84,7

Tab. 4: Verschiedene synthetisierte Blockcopolymere, ihre Zusammensetzung und Molmassen.

Ein großer Teil dieser Arbeit bestand in der Synthese der Blockcopolymere. Trotz der vielen Vorteile, die das oben beschriebene Reaktorsystem bietet, ist es aufgrund der immensen Ansprüche der anionischen Polymerisation sehr anfällig für Fehler durch Verunreinigungen. Alleine die Fülle an möglichen Störquellen, durch die die Verunreinigungen in das System gelangen konnten, führte aufgrund der Komplexität des verwendeten Systems zu vielen, zeitintensiven Fehlersuchen und den darauffolgenden Optimierungsschritten. Doch nicht nur das Reaktorsystem, sondern auch die Reaktionsbedingungen mussten, an die für die anionische Polymerisation ungewohnten Umstände angepasst werden. So wurde z.B. für die Polymerisation von 1,4-verknüpftem Polybutadien eine Reaktion von 1,5 h benötigt, um die Reaktion vollständig ablaufen zu lassen, während die Polymerisation von 1,2-verknüpftem Polybutadien bereits nach 40 min zu Kettenabbrüchen führte.

Auch an dieser Stelle bereitete das 1,3-Butadien viele Schwierigkeiten. Es griff nicht nur die Kunststoffteile der Apparatur an, sondern polymerisierte in regelmäßigen Abständen die Leitungen des Systems zu. Zudem war es in den benötigten Mengen nur in technischer „Reinheit“ zu erhalten. Der kommerziell eingesetzte Stabilisator zwang zu besonderen Vorsichtsmaßnahmen, um die Reaktionsmischung nicht zu konterminieren. Ein Beispiel für eine misslungene Polymerisation ist in Abb. 53 zu sehen. Nur ein Teil der Polymerketten ist nach der Zugabe des zweiten Monomers weitergewachsen, während bei einem anderen Teil die Polymerisation abbricht und kein weiteres Wachstum mehr möglich ist. Dies resultiert in einer bimodalen Verteilung. Das erste Signal kann den abgebrochenen Polybutadien-Blöcken zugeordnet werden, das zweite den Blockcopolymeren. In den meisten Fällen konnte aber die Reaktionsführung bereits nach der Zugabe des Diphenylethylens abgebrochen werden, da dieser nebenbei auch als Farbindikator für die lebenden Polymerketten fungieren kann.

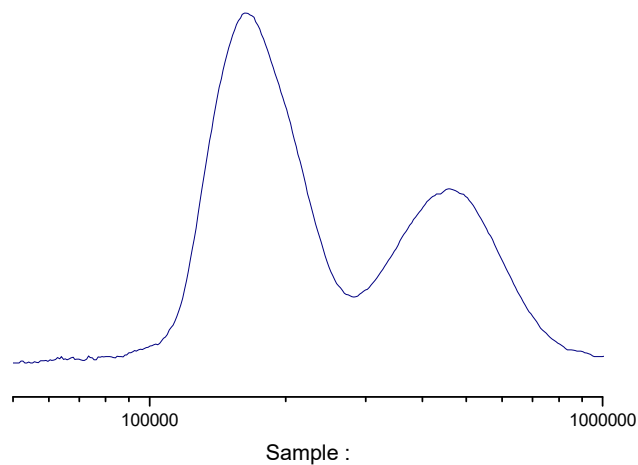


Abb. 53: Molmassenverteilung einer misslungenen Polymerisation.

3.3.2. Hydrierung der Blockcopolymere

Nachdem die Blockcopolymere hergestellt wurden, sollten sie im nächsten Schritt hydriert werden, um zu den Polyolefin-*b-tert*-Butylmethacrylaten zu gelangen. Die Hydrierung erfolgte analog zu der der Homopolymere. Gelöst in Cyclohexan wurde Poly-1,3-Butadien-*b-tert*-Butylmethacrylat in einem Rührautoklaven mit gasförmigem Wasserstoff und Nickel-bis-(2-ethylhexanoat) mit Aluminiumtrichlorid als Katalysator umgesetzt. Die Vollständigkeit der Hydrierung wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. In Abb. 54 sind beispielhaft die Spektren eines Blockcopolymers mit vorwiegend 1,2-Verknüpfungen im Poly-1,3-Butadien-Block vor und nach der Hydrierung gezeigt.

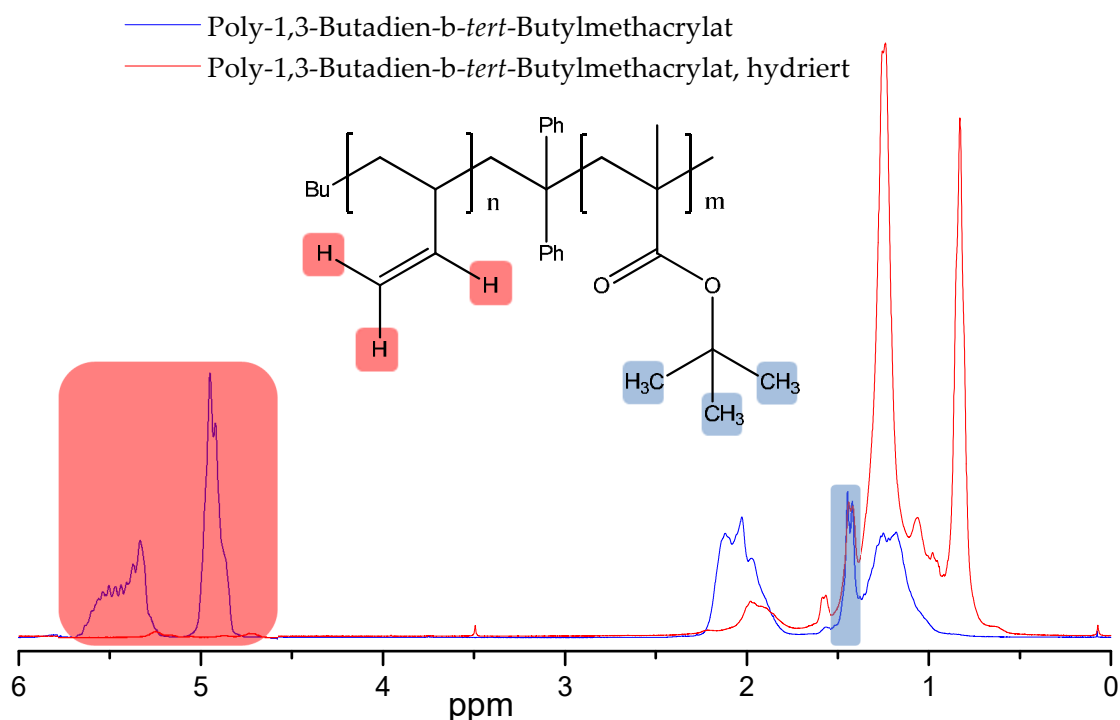


Abb. 54: ^1H -NMR-Spektrum von Poly-1,3-Butadien-*b-tert*-Butylmethacrylat vor und nach der Hydrierung.

Die Signale zwischen 4,5 und 6 ppm gehören zu den olefinischen Protonen des Poly-1,3-Butadien-Blocks. Nach dem Hydrieren sind sie nahezu verschwunden. Über die Integrale dieser Signale kann, ebenso wie bei den Homopolymeren, der Hydrierungsgrad bestimmt werden. Er beträgt in diesem Beispiel 98,5 %. Weder eine Erhöhung des Wasserstoffdruckes von 5 bar auf 25 bar noch die Verlängerung der Reaktionszeiten von 24h auf 3d zeigten einen Einfluss auf den letzten Rest der olefinischen Protonen: Der Hydrierungsgrad bewegte sich immer im Bereich zwischen 97 und 99%. Diese Angaben sind allerdings nur eine Abschätzung, da die quantitative NMR hier an die Grenzen stößt. Im Rahmen der Genauigkeit der ^1H -NMR kann die Hydrierung somit als nahezu vollständig angesehen werden. Die zweite Information, die diese Spektren liefern, ist die Beständigkeit des Poly-*tert*-Butylmethacrylat-Blocks. Das Signal der *tert*-Butylgruppe bei 1,4 ppm bleibt unverändert.

Eine weitere Bestätigung für die vollständige Hydrierung ohne unerwünschte Nebenreaktionen liefert die FTIR-Spektroskopie (Abb. 55):

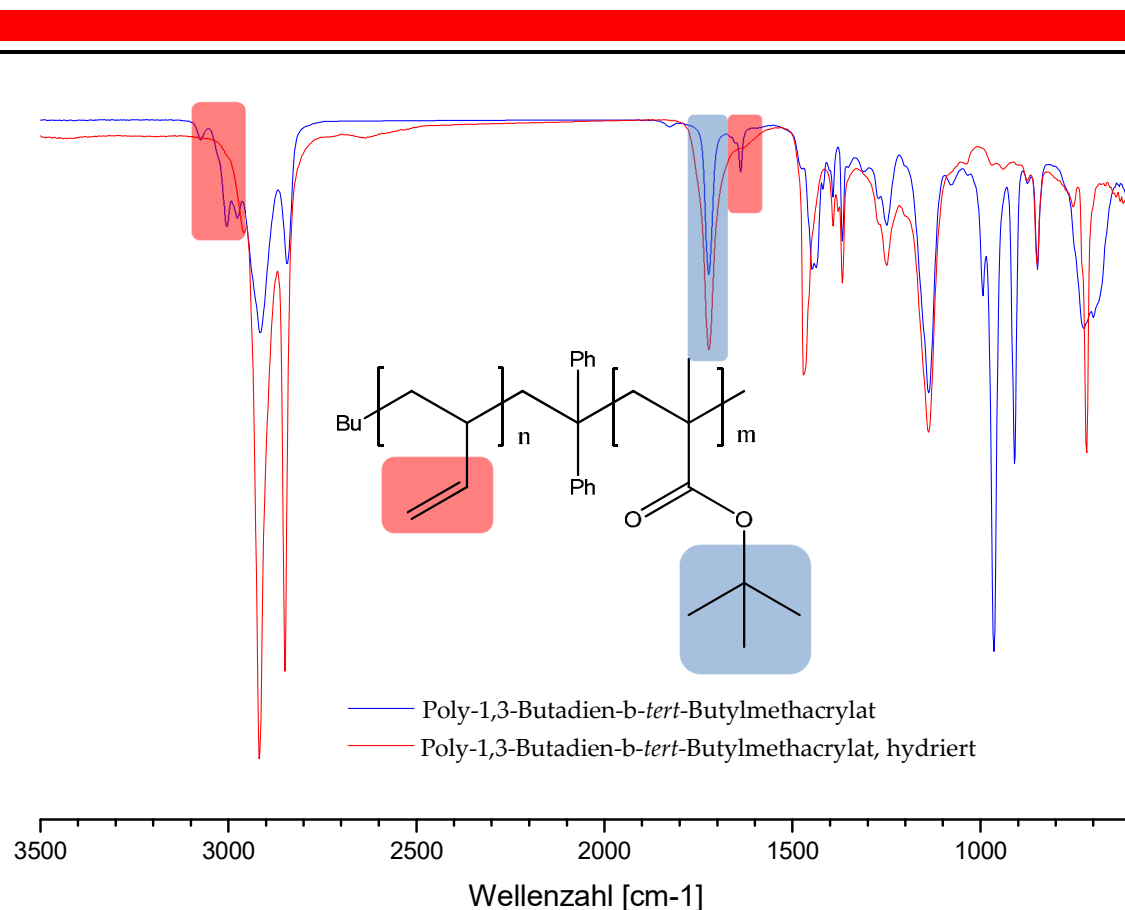


Abb. 55: FTIR-Spektrum von Poly-1,3-Butadien-*b*-*tert*-Butylmethacrylat vor und nach der Hydrierung.

Nach der Hydrierung können die Banden der C-H-Schwingungen über 3000 cm⁻¹, die ungesättigten Kohlenwasserstoffen zugeordnet werden können, nicht mehr beobachtet werden, ebenso wie die C=C-Schwingungen bei 1640 cm⁻¹. Diese Abwesenheit deutet auf eine erfolgreiche Hydrierung hin. Ebenso bleibt das charakteristische Signal des Esters des *tert*-Butylmethacrylats bei 1725 cm⁻¹ erhalten, was gegen Nebenreaktionen spricht, bei denen die Estergruppe nicht erhalten bleibt

Die ¹H-NMR und die FTIR bestätigen, dass die erwünschte Hydrierung der Doppelbindungen bei gleichzeitigem Erhalt der *tert*-Butylesterfunktion stattfindet, sie liefern aber keine Aussage über eine mögliche Veränderung der Polymerarchitektur, wie beispielsweise einen Molekulargewichtsabbau. Um diesen zu untersuchen, wurden Polymere vor und nach der Hydrolyse mit der GPC vermessen. In Abb. 56 sind die Molmassenverteilungen des Blockcopolymers vor und nach der Hydrierung aufgetragen. Hier kann allerdings nur die Form der Kurven miteinander verglichen werden, da das bereits angesprochene Kalibrationsproblem an dieser Stelle noch dominanter wird. Das hydrodynamische Volumen des Polymers, und damit seine Aufenthaltszeit auf der Säule, hängen nicht nur von der Molmasse sondern auch von der chemischen Struktur der Polymere ab. Diese wird durch die Hydrierung verändert. Damit können Eluationszeiten von hydriertem und unhydriertem Polymer nicht mehr über dieselbe Kalibrationskurve einer Molmasse zugeordnet werden. Dies zeigt sich deutlich darin, dass trotz der Addition von Wasserstoff an die Doppelbindungen der Polymere, die molare Masse der hydrierten Spezies scheinbar kleiner ist als die der unhydrierten Derivate:

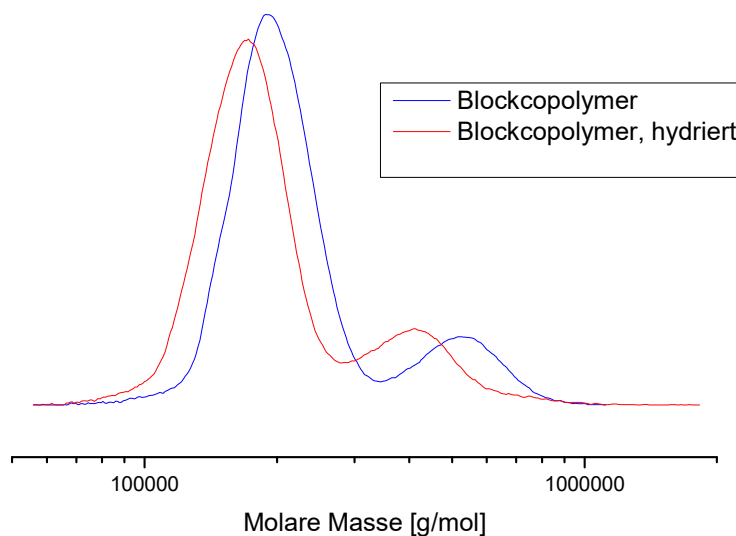


Abb. 56: GPC-Kurven von hydriertem und unhydriertem Blockcopolymer.

Der Kurvenverlauf zeigt, dass weder eine Verbreiterung, noch eine andere Verformung im Laufe der Reaktion auftritt. Dies bedeutet, dass die Hydrierung keinen Einfluss auf die Polymerarchitektur nimmt. Somit bestätigen auch die GPC-Messungen das Gelingen der Reaktion.

Im Folgenden werden hydrierte Blockcopolymere durch ein „H“ hinter der Probennummer gekennzeichnet.

3.3.3. Hydrolyse der hydrierten Blockcopolymere

Neben der Thermolyse kann auch die Hydrolyse dazu genutzt werden Haftvermittler, bzw. deren leichter reagierende Vorläufer herzustellen. Die entstehende Säure muss nicht mehr den Schritt der Isobutenabspaltung eingehen. Die Ausbildung des Haftvermittlers, des Anhydrids, kann einfacher und schneller erfolgen, indem Wasser abgespalten wird^[142, 143]. Zudem kann auch, wie bereits von Flory beobachtet und untersucht, eine direkte Reaktion der Säure mit den Alkoholfunktionen der Cellulose stattfinden^[201]. Wobei dieser Schritt unkatalysiert und in Konkurrenz zu der Anhydridausbildung wohl kaum ins Gewicht fallen wird. Blockcopolymere aus hydriertem Poly-1,3-Butadien und Polymethacrylsäure sollten somit auf ihre Eigenschaften als Haftvermittler untersucht werden. Dazu musste der Poly-*tert*-Butylmethacryla-Block der hydrierten Blockcopolymere hydrolysiert werden. Dies geschah analog zu den Voruntersuchungen mit dem Poly-*tert*-Butylmethacrylat. Die Polymere wurden in THF gelöst, mit konzentrierter Salzsäure bzw. konzentrierter KOH versetzt und nach 18h Kochen unter Rückfluss in Methanol ausgefällt. Von den so erhaltenen Produkten wurden ¹H-NMR-

Spektren aufgenommen. In Abb. 57 sind die Spektren von hydrolysiertem und unbehandeltem, hydriertem Blockcopolymer übereinandergelegt. Das Protonensignal der *tert*-Butylgruppe bei 1,4 ppm nimmt ab, eine genaue Aussage über den Hydrolysegrad lässt sich leider nicht treffen, da sich mehrere Signale überlagern, was eine Integration unmöglich macht. Es ist jedoch möglich eine grobe Abschätzung durchzuführen, die zeigt, dass die Reaktion zum größten Teil abgelaufen ist. Nichtsdestotrotz kann noch immer ein Restsignal der *tert*-Butylgruppe im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Die Ursache für diese nicht vollständige Umsetzung des Esters in die Carbonsäure ist vermutlich auf eine Ausbildung von Mizellen aufgrund der Blockcopolymerstruktur zurückzuführen. Die entstehenden Säurefunktionen sind in organischen Lösemitteln schlechter löslich, also wandern die teilumgesetzten Poly-*tert*-Butylmethacrylat-Blöcke in das Innere der Mizellen, und werden von den Polyolefin-Blöcken so abgeschirmt, dass keine weitere Umsetzung mehr stattfinden kann. Ein eindeutiger Hinweis auf dieses Verhalten ist die Tatsache, dass das Homopolymer unter denselben Reaktionsbedingungen nahezu vollständig umgesetzt wird.

Im Folgenden werden hydrolysierte Blockcopolymere durch ein „S“ hinter der Probennummer gekennzeichnet.

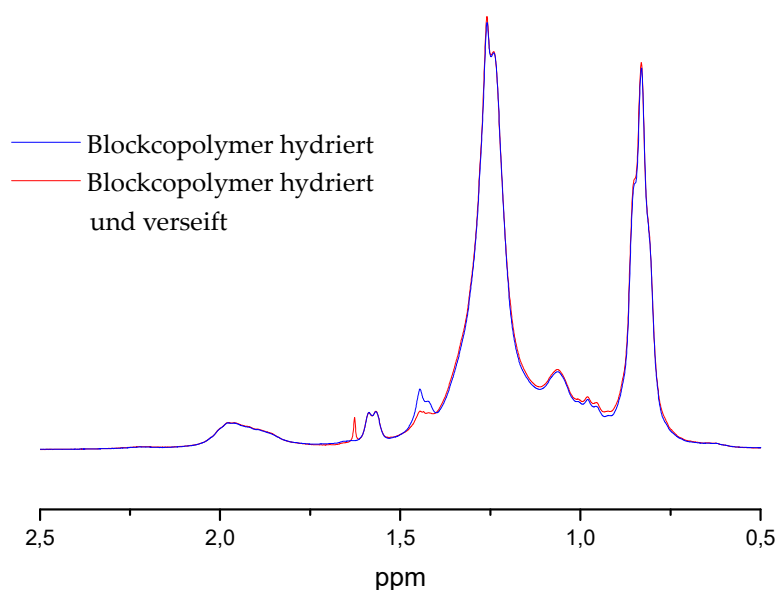


Abb. 57: Ausschnitt von ^1H -NMR-Spektren von hydriertem Blockcopolymer (hydrolysiert und unbehandelt).

3.4. Compoundierung

Um die Anwendbarkeit der hergestellten Blockcopolymere als Haftvermittler untersuchen zu können, mussten sie zunächst zusammen mit Polyolefinen und Naturfasern compoundiert und zu den benötigten Probekörpern weiterverarbeitet werden, welche anschließend mechanischen Prüfungen

unterzogen werden konnten. Dazu musste der Prozess der Compoundierung genau untersucht werden, um herauszufinden, ob er den gesetzten Ansprüchen gerecht wird. Es musste also geklärt werden, ob der Prozess es erlaubte repräsentative Probekörper herzustellen, welche zur Validierung der haftvermittelnden Eigenschaften genutzt werden konnten.

Da die Ausarbeitung der geeigneten Reaktionszeiten eine längere Zeit in Anspruch nahm – aufwendige und langwierige Vorbereitung der Edukte vor jedem Polymerisationsversuch – wurden für die ersten Compoundierungsversuche Blockcopolymere mit 1,2-Verknüpfungen im Butadien-Block verwendet. Diese waren als erste in der gewünschten Form zugänglich. Mit Hilfe des oben beschriebenen Reaktorsystems (Abb. 32) konnten für Labormaßstäbe verhältnismäßig große Mengen an Blockcopolymeren hergestellt werden. Verglichen mit dem Materialbedarf von industriell eingesetzten kunststoffverarbeitenden Maschinen, waren diese Mengen allerdings recht gering. Dies schränkte die Auswahl für die Verarbeitung erheblich ein. In Zusammenarbeit mit dem Technikum des Deutschen Kunststoff Institutes (DKI) fiel die Wahl auf ein Batch-Verfahren in einem Laborkneteter der Firma Brabender. Hier konnten Compounds in einer Menge von 20 g hergestellt werden. Dies erlaubte eine sinnvolle Untersuchung der Haftvermittler, da zum einen nicht zu viele Blockcopolymere verbraucht wurden, was mehrere Versuchsreihen ermöglichte, zum anderen aber genug Material für statistisch aussagekräftige Experimente zur Verfügung stand. Das Compoundieren konnte über die Verweilzeit, die angelegte Temperatur und die Drehgeschwindigkeit der Schnecken kontrolliert werden. Dabei wurden der Temperaturverlauf der Schmelze und das Drehmoment aufgezeichnet, um den Verlauf zu überwachen und um eventuelle Nebenreaktionen zu erkennen. Die so erhaltene Formmasse wurde anschließend in einer Schneidemühle granuliert, um weiterverarbeitet zu werden.

In der Kunststoffverarbeitung schließt sich an dieser Stelle üblicherweise der Schritt der Spritzgussverarbeitung an, über den die für mechanische Untersuchungen benötigten Probekörper hergestellt werden, um eine möglichst gute Vergleichbarkeit zu den großtechnischen Spritzgussprozessen zu erreichen. Dieser Schritt benötigte aber mehr Material als zur Verfügung stand. Also wurde das hergestellte Granulat stattdessen zu Pressplatten verarbeitet, zersägt und zu den gewünschten Probekörpern gefräst. Um zu untersuchen, ob diese Vorgehensweise auch zum Spritzguss vergleichbare Ergebnisse liefert, wurde in mehrfachen Versuchen an dem Brabender-Kneteter ausreichend Compound für eine Kleinmengen-Spritzgussverarbeitung (Babyplast, Boy) hergestellt. Die mechanischen Eigenschaften der so erhaltenen Probekörper wurden mit denen der verpressten Probekörper verglichen. Die spritzgegossenen Probekörper hatten ein etwas höheres Festigkeitsniveau, was vermutlich auf die fehlende Faserorientierung bei den verpressten Proben zurückzuführen ist. Ansonsten waren die Ergebnisse vergleichbar. Da auch die Referenzproben auf dieselbe Art und Weise behandelt wurden, sollten die Ergebnisse untereinander vergleichbar sein.

3.5. Mechanische Eigenschaften von Polymeren

Eine der wichtigsten Charakterisierungsmethoden dieser Arbeit stellen die Zugdehnungsexperimente dar. Aus diesem Grund sollen ihre Grundlagen hier genauer betrachtet werden.

Wirkt auf ein Polymer eine äußere Kraft, so kann es auf unterschiedliche Weise darauf reagieren. Durch den Unterschied im Verhalten lassen sich die Polymere in drei Gruppen einteilen: Energieelastisch, Viskoelastisch und Entropieelastisch. Diese Unterteilung ist sehr hilfreich dabei die beobachteten

Phänomene zu erklären, ist aber recht vereinfacht. Sie sollte somit jeweils als ein Idealfall gesehen werden. Das Verhalten realer Polymere setzt sich meist aus den Beiträgen der unterschiedlichen Elastizitäten zusammen. Zum Teil zeigen Polymere bei unterschiedlichen Belastungen auch unterschiedliches Elastizitätsverhalten. In Abb. 58 ist ein Zugversuch mit den drei Grundtypen aufgetragen. Dabei wurde an einen Probekörper eine konstante Kraft angelegt und die dadurch erreichte Dehnung gemessen^[202-204].

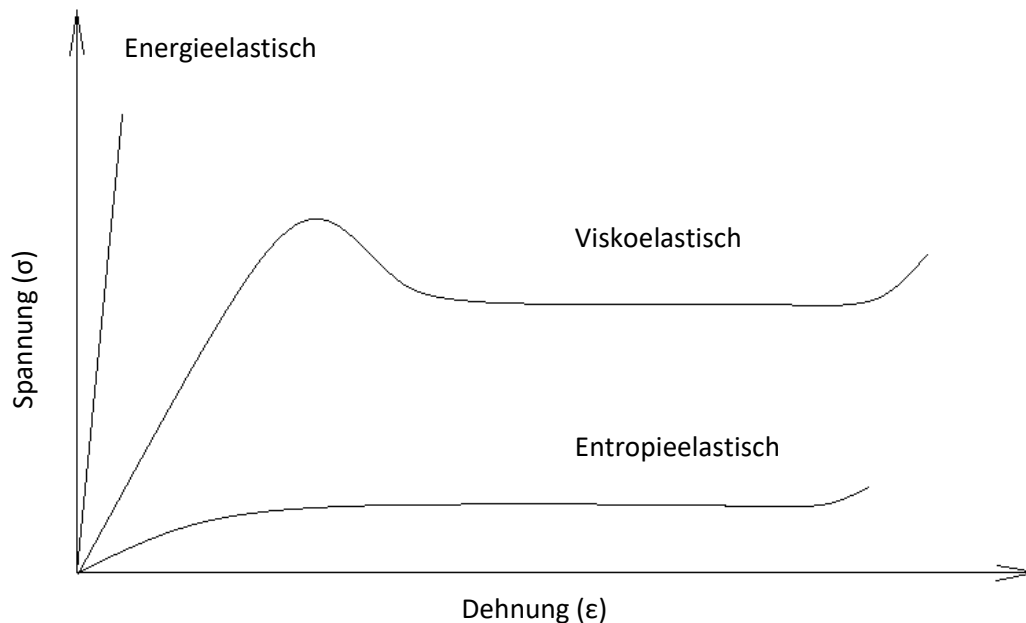


Abb. 58: Zug-Dehnungs-Diagramm der drei Grundtypen Energieelastisch, Viskoelastisch und Entropieelastisch.^[205]

Energieelastische Polymere zeichnen sich dadurch aus, dass nach dem Ende der Krafteinwirkung sie nahezu sofort wieder in ihren Ursprungszustand wiederkehren. Dieses Verhalten gilt aber nur für sehr geringe Deformationen, bei höheren Dehnraten findet eine irreversible Verformung oder ein Bruch statt. Für den Bereich der kleinen Deformationen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Spannung (σ) und der Dehnung (ϵ), es gilt das Hooksche-Gesetz:

$$\sigma = M_D \epsilon$$

Dabei ist M der Modul, σ die Spannung und ϵ ist die Verzerrung (bzw. Dehnung bei der Zug-Dehnung), sie setzen sich wiederrum zusammen aus:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

Und

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Hier ist F die einwirkende Kraft, A_0 ist die ursprüngliche Fläche, auf die die Kraft wirkt, l_0 die ursprüngliche Länge des Probekörpers und Δl der Längenunterschied nach der Beanspruchung. Hier zeigt es sich, wie wichtig konstante und vor allem bekannte Probengeometrien für vergleichbare Messungen sind, da sie direkten Einfluss auf die Messergebnisse haben.

Das Modul M_D steht stellvertretend für verschiedene messungsartabhängigen Module. So werden bei der Zugdehnung das Elastizitätsmodul (E), bei der Stauchung das Kompressionsmodul (K) und bei der Scherung das Schermodul (G) benutzt. Über die gemessenen Module können Aussagen über die Polymere gemacht werden. So hat das relativ weiche Low-Density-Polyethylen (LDPE) ein E-Modul von 0,2 GPa, während Epoxidharz ein E-Modul von 2,5 GPa und Eisen eins von 206,9 GPa besitzt^[202].

Entropieelastische Polymere, auch als gummielastisch bezeichnet, kehren nach der Belastung ebenso wie die energieelastischen in ihre ursprüngliche Form zurück. Dabei wird aber kein linearer Zusammenhang aus Spannung und Dehnung beobachtet, das Hooksche-Gesetz gilt nicht. Die herausragendste Eigenschaft von entropieelastischen Polymeren ist, dass beim Einwirken einer Kraft und der damit einhergehenden Verformung die Änderung der Entropie wesentlich größer ist als die Änderung der inneren Energie. Die Triebkraft hinter der rückstellenden Kraft ist somit die Minimierung der Entropie. Der Grund hierfür ist der spezielle Aufbau von Elastomeren. Sie bestehen aus einem Polymernetzwerk mit Verknüpfungspunkten, bei Krafteinwirkung findet eine Orientierung der Segmente zwischen diesen Punkten statt, die Entropie nimmt ab, im relaxierten Zustand ist somit das Maximum an Unordnung erreicht, das System versucht also, diesen Zustand zu erreichen.

Auch bei den entropieelastischen Polymeren gilt die Theorie nur bei moderaten Dehnraten, zum einen findet ab einem Punkt immer Materialversagen statt, zum anderen kann hier bei hohen Dehnungen das Einsetzen von Kristallisation beobachtet werden, hervorgerufen durch die Orientierung der Kettensegmente. Viskoelastische Polymere haben, wie es schon der Name verrät, sowohl einen elastischen als auch einen viskosen Anteil^[82, 203].

3.5.1. Zug-Dehnungs-Experiment

Bei einem Zug-Dehnungs-Versuch wird an einem Probekörper eine Kraft angelegt und dadurch eine Spannung erzeugt. Die dabei verursachte Dehnung wird gemessen und gegen die Spannung aufgetragen. Der schematische Aufbau einer Zug-Dehnungs-Prüfmaschine ist in Abb. 59 zu sehen:

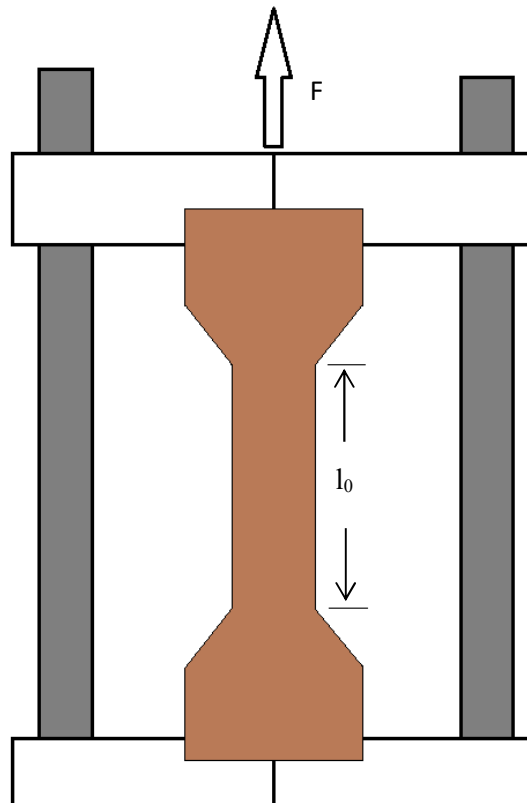


Abb. 59: Schematischer Aufbau einer Zug-Dehnungs-Prüfmaschine.

Betrachtet man ein durch die Zugprüfung erhaltenes Zug-Dehnungs-Diagramm, so sieht man bei vielen Polymeren einen recht ähnlichen Kurvenverlauf (Abb. 60). Die dort markierten Stellen beschreiben charakteristische physikalische Vorgänge, die während der Zugprüfung auftreten.

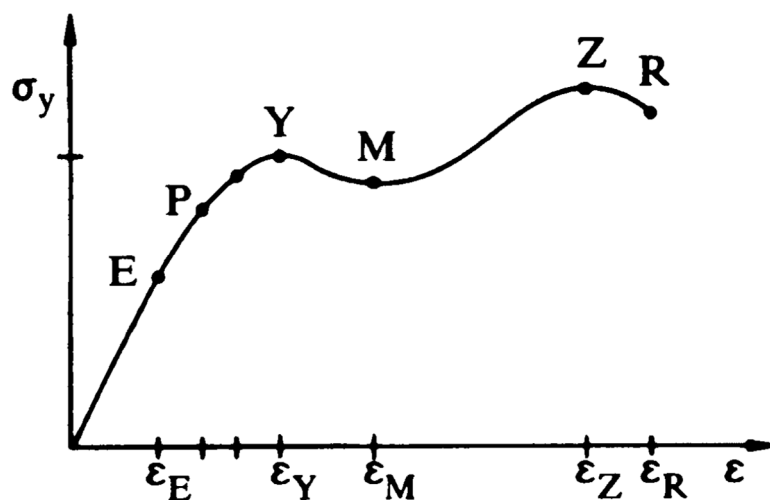


Abb. 60: Beispielhaftes Zug-Dehnungs-Diagramm mit charakteristischen Punkten.^[206]

Bei kleinen Dehnungen verhalten sich die Polymere energieelastisch, hier kann über das Hooksche Gesetz das E-Modul ermittelt werden. Oberhalb der Elastizitätsgrenze E kommt es zu irreversiblen Deformationen des Probekörpers. Der Punkt P markiert die Stelle, an der diese irreversible Veränderung 0,01 % aufweist. Am Punkt Y weist die Kurve ein lokales Maximum auf, es handelt sich hier um die Zugfestigkeit. Spröde Polymere Brechen an dieser Stelle. Bei zähen Polymeren werden die van-der-Waals-Bindungen überwunden, Kettensegmente rutschen voneinander ab und ein Fließen setzt an. Dabei werden die Kettensegmente orientiert, sie richten sich parallel zu einander aus (Abb. 61). Hier wird Y auch als Fließpunkt bezeichnet.

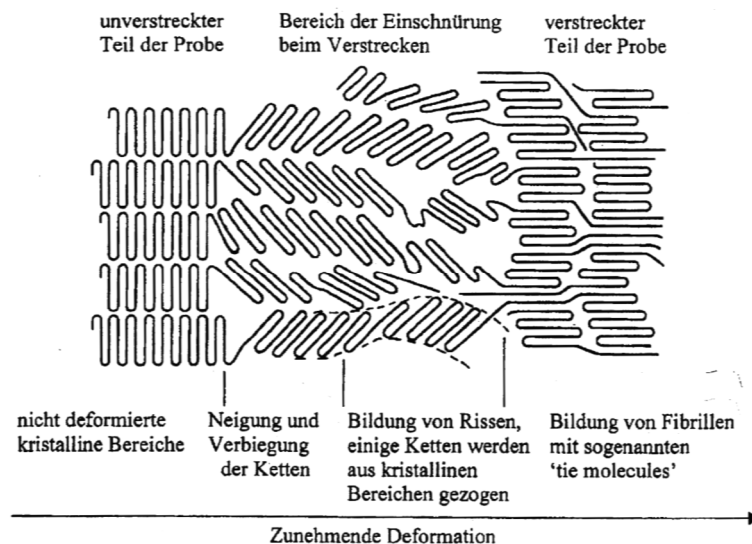


Abb. 61: Umorientierung kristalliner Bereiche bei der Verstreckung.^[82]

Im weiteren Verlauf erreicht die Kurve ein Minimum bei M , eine gelegentlich beobachtete Spannungsweichmachung. Der Punkt Z ist die Zugdehnung, die höchste Spannung, die ein zähes Material noch aushält, bevor es im Punkt R reißt.

Das hier diskutierte Zug-Dehnungs-Diagramm ist idealisiert dargestellt. Der tatsächliche Kurvenverlauf ist von Polymer zu Polymer unterschiedlich. Nichtsdestotrotz können aber die hier gemachten Erklärungen, zumindest teilweise, auf die meisten Polymere übertragen werden.

3.5.2. Füllstoffe als Einflussfaktoren auf die mechanischen Eigenschaften der Composite

Die Eigenschaften eines faserverstärkten Polymers werden im Wesentlichen von zwei Faktoren bestimmt. Zum einen ist es die Polymere Matrix, zum anderen die verwendete Faser. Ebenso wie bei den Polymeren, ist auch bei den verwendeten Fasern nicht alleine die chemische Grundstruktur entscheidend für die Eigenschaften der fertigen Composite. Während bei den Polymeren vor allem die Molekulargewichtsverteilung einen großen Einfluss ausübt, ist es bei den Fasern das so genannte Aspekt-Ratio-Verhältnis, das Verhältnis der Faserlänge zu ihrem Durchmesser. Je größer das Aspekt-Ratio-Verhältnis desto höher der verstärkende Effekt, mit ihm wächst auch der Elastizitätsmodul der Composite^[207]. Somit muss bei der Wahl der Faser nicht nur auf die Art sondern auch auf die Form

geachtet werden. Ein gutes Beispiel hierfür ist die Glasfaser, die in den unterschiedlichsten Längen zum Einsatz kommt und dabei jeweils einen anderen Einfluss auf die Komposite ausübt.

Um die beschriebenen, verstärkenden Effekte nutzen zu können, muss allerdings noch eine wichtige Voraussetzung erfüllt werden, die verstärkenden Fasern müssen an die Polymermatrix angebunden werden. Erst wenn es gelingt, die auf die Polymermatrix einwirkende äußere Kraft auch auf die Fasern zu übertragen, können diese ihren verstärkenden Beitrag leisten. Im Falle einer schlechten Faser-Matrix-Wechselwirkung gleiten die Polymere bei Belastung von den Fasern ab und müssen die gesamte Krafteinwirkung alleine bewältigen^[208].

3.5.3. Verwendete Materialien

Für die Polymermatrix mussten geeignete Polyolefine gefunden werden. Die Wahl fiel beim Polypropylen auf das Moplen (HP 500 N, LyondellBassel) und beim Polyethylen auf das Lupolen (LDPE, 1800 H, LyondellBassel). Beide Polymere sind Standardtypen, die für ein breites Anwendungsfeld geeignet sind. Somit eignen sie sich gut für repräsentative Modellsysteme. Um eine Vergleichbarkeit der Versuche untereinander zu gewährleisten, wurden stets nur diese Polymere verwendet.

Als Naturfasern kamen Weichholzmehl aus Fichten und Tannen (WEHO 120f, Jeluplast) und Cellulose (reine Cellulose 99,5%, JELUCEL® HM 150, Firma Jelu) zum Einsatz. Das Weichholz wurde gewählt, da es zurzeit zu dem Bestandteil zahlreicher verwendeter Naturfaser/Kunststoff-Komposite gehört und somit von großer technischer Bedeutung ist^[209]. Das Weichholz hat aber einen Nachteil: Es besteht nicht nur aus Cellulose, an die der Haftvermittler anbinden soll, sondern auch aus anderen Bestandteilen wie z.B. dem Lignin. Dies erschwert die Untersuchungen von Kompositen mit Weichholz. Das Lignin, eine heterogene Ansammlung an funktionellen Gruppen, liefert insbesondere in der Infrarotspektroskopie zusätzliche Banden, die eine Auswertung wesentlich schwieriger gestalten. Um dies zu umgehen, wurde reine Cellulose benutzt. Da nur die Cellulose, als Bestandteil von Naturfasern, mit den Haftvermittlern wechselwirken kann, ist sie ein gutes Modell, nicht nur für das Weichholz sondern auch für alle anderen Naturfasern.

Um die Effektivität der hergestellten Haftvermittler besser einordnen zu können, wurden neben unbehandelten Kompositen auch solche mit handelsüblichen Haftvermittlern hergestellt. Der Vergleich mit diesen sollte nicht nur zeigen, ob sondern auch wie gut die Blockcopolymere insgesamt für dieses Einsatzfeld geeignet sind. Für diesen Vergleich wurden Maleinsäureanhydridgepfropfte Polyolefine verwendet. Für Komposite mit Polypropylen wurde Licocene PP MA 7452 Fine Grain TP (Clariant) und für Komposite mit Polyethylen Licocene PE MA 4351 Fine Grain TP (Clariant) verwendet. Beim Licocene PP MA 7452 handelt es sich um ein Polypropylen-Wachs welches mit Maleinsäureanhydrid geimpft wurde. Beim Licocene PE MA 4351 handelt es sich um ein Polyethylen-Wachs, mit ebenfalls aufgepfropftem Maleinsäureanhydrid. Da es sich hier um ein kommerzielles Produkt handelt, gibt es keine genauen Angaben zur Polymerzusammensetzung. Beide Haftvermittler werden für den Einsatz in hochgefüllten Naturfaserkompositen – bis zu 70 % – empfohlen und verkauft. Sie sollen mit bis zu 3 Gew.-% für eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, wie z.B. der Reißdehnung, und der verminderten Wasseraufnahme und damit einer erhöhten Stabilität sorgen.

3.6. Untersuchungen der haftvermittelnden Eigenschaften der Blockcopolymere

3.6.1. Polyolefin-*b*-*tert*-Butylmethacrylat als Haftvermittler

Die Voruntersuchungen mit dem Poly-*tert*-Butylmethacrylat (Abschnitt 3.1.2) haben gezeigt, dass eine thermische Behandlung des Polymers zur Abspaltung von Isobuten und einer anschließenden Ausbildung des Polymethacrylsäureanhydrids führt. Daraus resultierte die Idee, die hydrierten Blockcopolymere als Haftvermittler einzusetzen, indem nicht hydrolysierte Polyolefin-*b-tert*-Butylmethacrylate direkt dem Compoundiervorgang zugeführt werden. Das in situ entstehende Anhydrid sollte, ähnlich wie das Maleinsäureanhydrid der kommerziellen Haftvermittler, mit den Alkoholfunktionen der Naturfasern reagieren und somit eine Anbindung der Blockcopolymere an diese bewerkstelligen. Somit könnten weitere Verarbeitungsschritte, wie z.B. die Hydrolyse, eingespart werden.

Diese Vorgehensweise hatte bei allen Vorteilen auch ein mögliches Problem. Die Verarbeitungstemperatur der Komposite ist durch die verwendeten Naturfasern nach oben begrenzt. Wählt man die Temperatur zu hoch, fangen die Fasern an sich abzubauen, was man bereits an der Farbe und dem Geruch erkennt. Für die Ausbildung des Anhydrids ist wiederum eine Mindesttemperatur notwendig, die etwas über der Verarbeitungstemperatur der Naturfasern liegt. Es war nun die Frage zu klären, ob die angelegte Temperatur ausreichen würde, um die Bildung des Anhydrids in ausreichendem Maße zu begünstigen. Außerdem musste geklärt werden, ob die Verarbeitungszeit genügen würde, um nicht nur die Anhydridausbildung sondern auch die anschließende Anknüpfung an die Fasern zu gewährleisten.

3.6.2. Polypropylen-/Weichholzkomposite

Die ersten Versuche wurden mit Kompositen aus Polypropylen und Weichholz durchgeführt. Der Grund hierfür war zum einen die beschriebene Verbreitung von Weichholz als Standardmaterial und die zuvor beschriebene besser kontrollierbare Synthese der Blockcopolymere mit einer 1,2-Verknüpfung. Der Faseranteil betrug dabei jeweils 60 Gewichts-Prozent (Gew.-%). Dieser Füllgrad ist hoch genug, um die Faser/Matrix-Wechselwirkungen beobachten zu können, lässt aber noch immer eine verhältnismäßig einfache Verarbeitung zu. Außerdem befindet er sich in einem für praktische Anwendungen relevanten Bereich. Sowohl die Verarbeitungstemperatur als auch die Menge an zugeführtem Haftvermittler wurden variiert. Dabei sollte beachtet werden, dass die angegebene Temperatur der eingestellten Gerätetemperatur entspricht. Die tatsächliche Schmelztemperatur kann diese zeitweise um bis zu 20 °C übersteigen. Da sie aber zeitlich nicht konstant ist, ist sie nicht geeignet, die Experimente hinreichend zu charakterisieren. Zudem lässt sie sich nicht vorherbestimmen, da die Abweichungen zu der Gerätetemperatur von dem jeweiligen Experiment abhängen. Die einzelnen Versuche sind in der Tab. 5 zusammengefasst.

Nach dem Compoundieren wurden die Proben gemahlen, gepresst und zu Probekörpern verarbeitet. Um ihre mechanischen Eigenschaften zu bestimmen, wurden sie anschließend Zugprüfungen

unterzogen. Dabei wurden jeweils mehrere Probekörper jedes Compounds vermessen, die erhaltenen Werte gemittelt und graphisch aufgetragen.

Versuch	Haftvermittler	Anteil des Haftvermittlers bezogen auf Faser (Gew.-%)	Temperatur (°C)
1	-	-	160
2	-	-	180
3	-	-	190
4	304 H	2	190
5	304 H	6	190
6	304H	10	190
7	305H	2	190
8	305H	6	190
9	305H	10	190
10	306H	2	190
11	306H	6	190
12	306H	10	190
13	320H	2	190
14	320H	6	190
15	320H	10	190
16	PP MA 7452	2	190
17	PP MA 7452	6	190
18	PP MA 7452	10	190
38	304H	6	180
39	304H	6	160

Tab. 5: Komposite aus Polypropylen und Weichholz (60 Gew.-%) mit Polyolefin-b-Poly-tert-Butylmethacrylat als Haftvermittler.

In Abb. 62 sind die mechanischen Eigenschaften von Polypropylen-/Weichholzkompositen mit Blockcopolymeren als Haftvermittlern in Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur aufgetragen. Die Compoundierung erfolgte in einem Temperaturbereich zwischen 160 und 190 °C. Die 160 °C sind die Mindesttemperatur zum Aufschmelzen von Polypropylen, 190 °C ist die empfohlene Maximaltemperatur zur Verarbeitung von Naturfasern. Wie die Graphen zeigen, wirkt sich die angelegte Temperatur in dem untersuchten Bereich kaum auf die mechanischen Eigenschaften der Komposite aus. Somit deutet nichts auf eine Zersetzung der Naturfasern bei den höheren Temperaturen hin. Da die Ausbildung des Anhydrids möglichst hohe Temperaturen benötigt, wurden alle weiteren Komposite bei 190 °C hergestellt.

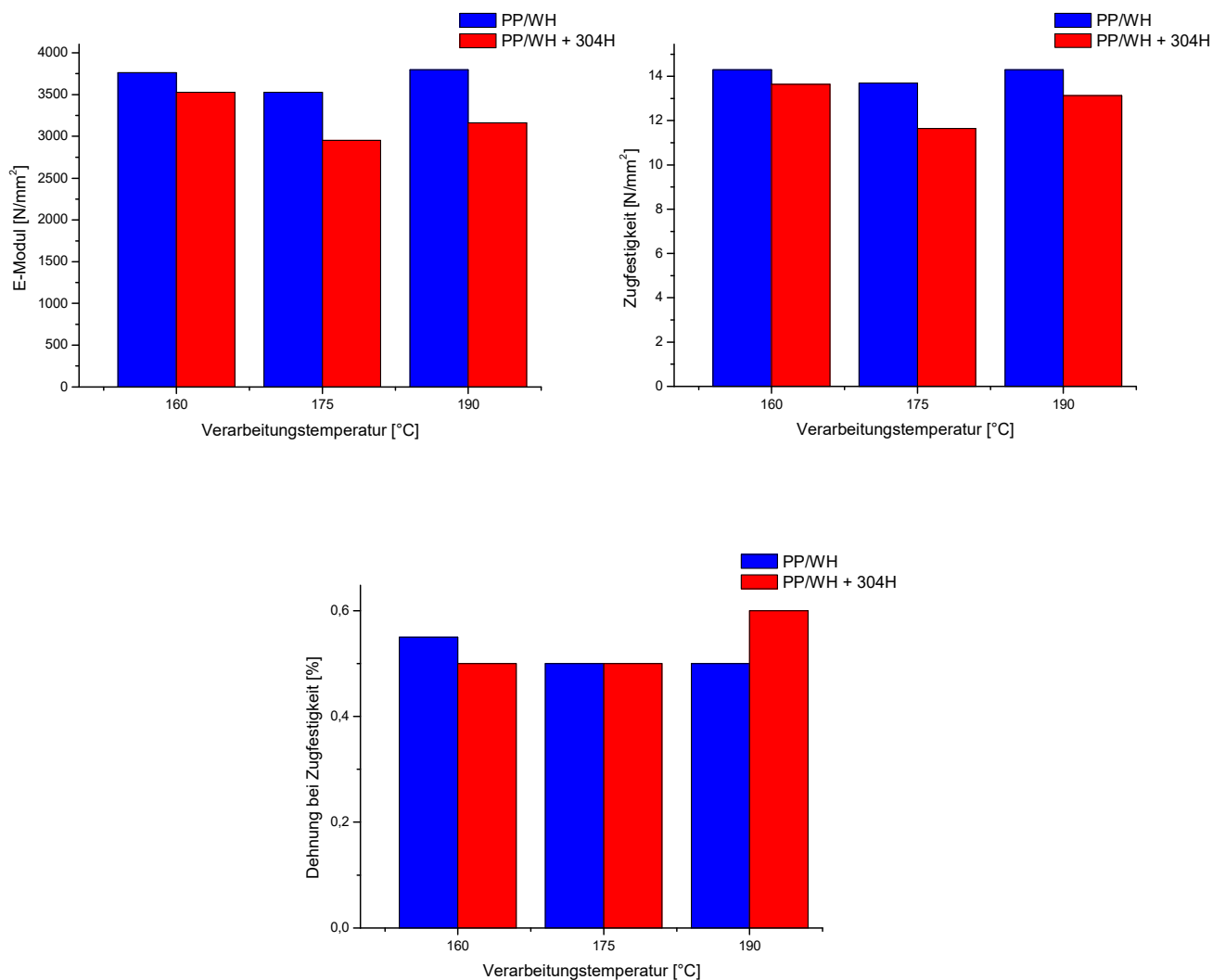
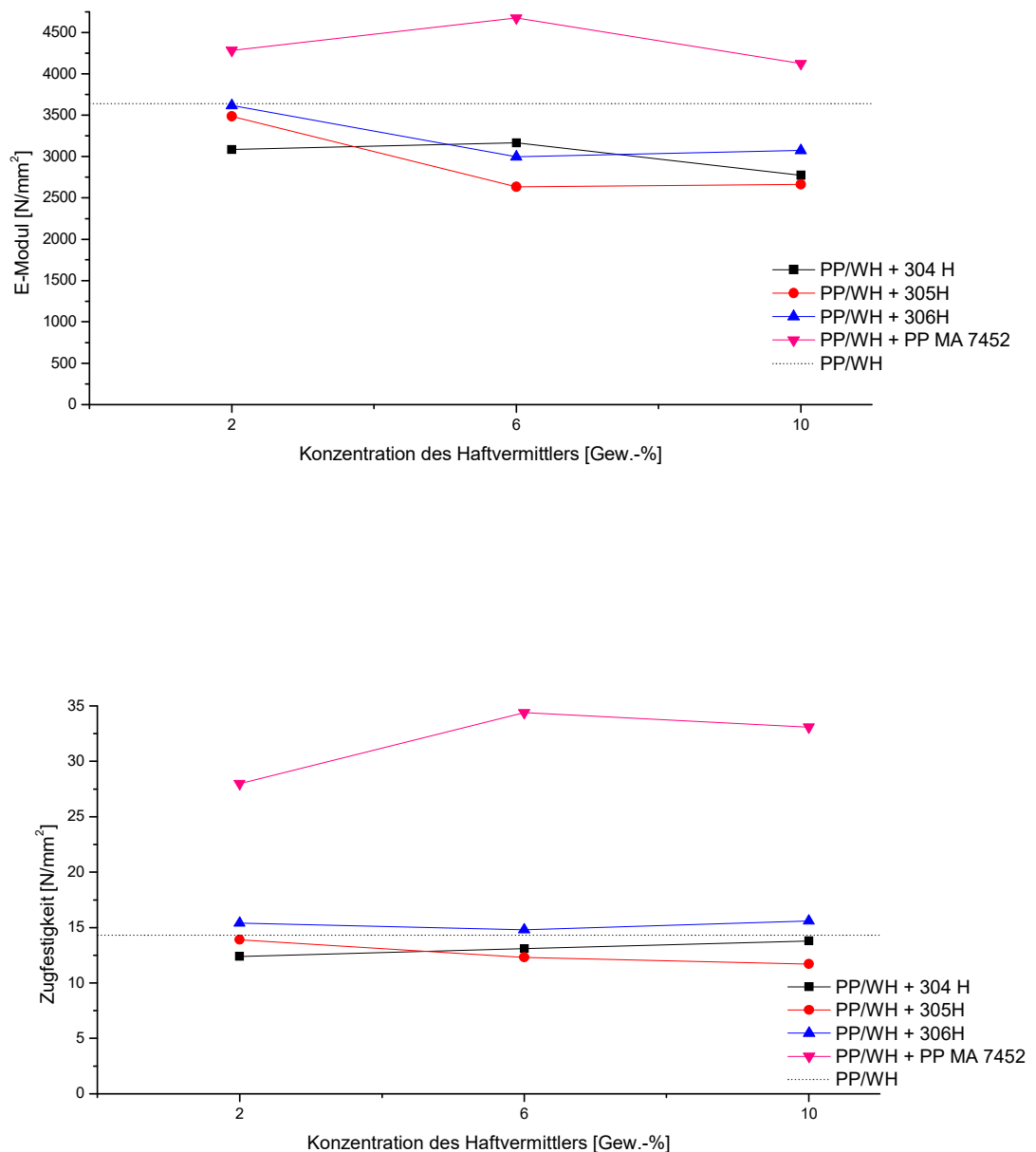


Abb. 62: Mechanische Eigenschaften (E-Modul, Zugfestigkeit und Dehnung bei Zugfestigkeit) von Polypropylen-/Weichholzkompositen mit Blockcopolymeren als Haftvermittlern in Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur.

Leider zeigt der Einsatz des Blockcopolymers 304H an dieser Stelle keinen positiven Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Composite, lediglich die Dehnung bei Zugfestigkeit wird erhöht, andere Werte werden sogar leicht erniedrigt. Es mussten also weitere Versuche durchgeführt werden, um zu sehen, ob auch andere Blockcopolymere denselben Effekt bewirkten. Ebenso sollte ein Augenmerk auf die Menge an zugegebenem Haftvermittler gelegt werden, um eventuell vorhandene Effekte besser ausmachen zu können, vorausgesetzt sie erwiesen sich als konzentrationsabhängig.

Als Nächstes wurde somit der Einfluss unterschiedlicher Blockcopolymere und deren Konzentration untersucht. Dazu wurden Composite mit 2, 6 und 10 Gew.-% an Blockcopolymerem, bezogen auf den Faseranteil, hergestellt und mittels Zugdehnung untersucht (Abb. 63).



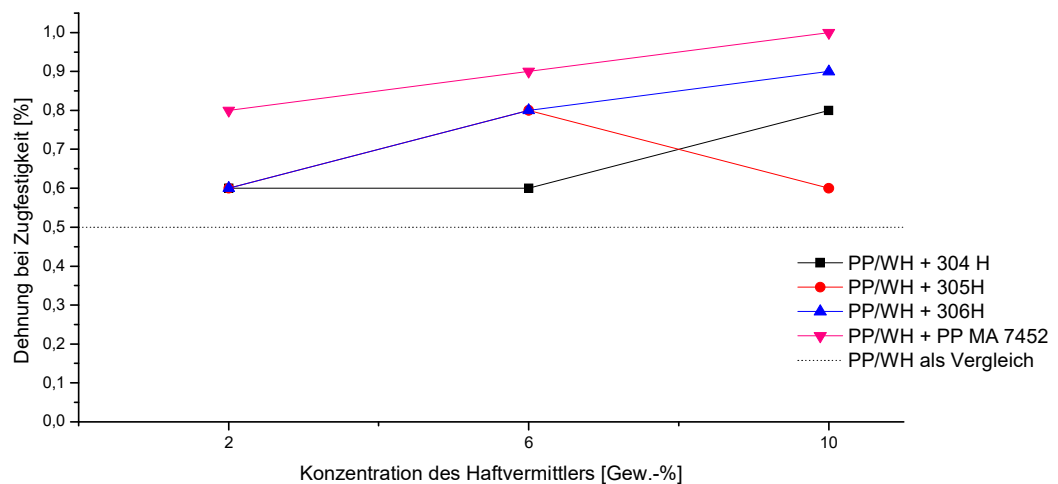


Abb. 63: Mechanische Eigenschaften (E-Modul, Zugfestigkeit und Dehnung bei Zugfestigkeit) von Polypropylen-/Weichholzkompositen mit unterschiedlichen Blockcopolymeren als Haftvermittlern in Abhängigkeit von der Haftvermittlerkonzentration.

Der Elastizitätsmodul der Komposite mit den Blockcopolymeren als Haftvermittler wird, im Vergleich zu den Kompositen ohne Haftvermittler, herabgesenkt. Je höher der Anteil des Haftvermittlers gewählt wird, desto größer die Erniedrigung des E-Moduls. Die Zugfestigkeit der Komposite wird durch die Blockcopolymere überhaupt nicht beeinflusst, auch größere Anteile an diesen bewirken keine messbaren Veränderungen. Die Dehnung bei Zugfestigkeit wird im Vergleich zu den unbehandelten Kompositen hingegen größer. Auch hier wird der Effekt durch mehr Haftvermittler verstärkt. Diese Beobachtungen zeigen, dass die Compounds durch die Zugabe der Blockcopolymere weicher und zäher werden. Ganz anders verhält es sich mit dem kommerziellen Haftvermittler. Die mit ihm versetzten Compounds zeigen eine Erhöhung aller betrachteten Eigenschaften. Vor allem die Zugfestigkeit wird stark beeinflusst, sie wird durch die Zugabe des Haftvermittlers verdoppelt.

Die Erniedrigung des Elastizitätsmoduls kann vermutlich mit der Mischung der Polypropylenmatrix mit dem Polyolefin-Block der Haftvermittler erklärt werden. Das als Matrix eingesetzte Polypropylen ist isotaktisch, es kristallisiert nach der Verarbeitung weitestgehend aus und sorgt damit für die Steifigkeit der unbehandelten Komposite. Die Polyolefin-Blöcke der Haftvermittler hingegen sind, bedingt durch ihre Synthese, ataktisch. Sie können die Kristallisation der Matrix stören und so den amorphen Anteil erhöhen. Damit würden sie die Komposite weicher machen. Die Erniedrigung des Elastizitätsmoduls kann also als ein Hinweis betrachtet werden, dass sich die amorphen Anteile der Polypropylenmatrix mit den Polyolefin-Blöcken mischen. Dafür spricht auch die in der Literatur gemachte Beobachtung, dass Ethylen/Butylen-Copolymere, die sich nicht mit Polypropylen mischen lassen, weil deren Anteil an Butadieneinheiten zu gering ist, für eine Versprödung der Komposite sorgen^[139, 140]. Dies ist hier aber nicht der Fall.

Wie unterschiedlich die einzelnen Haftvermittler die mechanischen Eigenschaften der Komposite beeinflussen, zeigen vor allem die Zug-Dehnungs-Diagramme. In Abb. 64 sind einige von ihnen beispielhaft aufgetragen. Es handelt sich dabei jeweils um Proben mit 6 Gew.-% Haftvermittler, die bei 190 °C verarbeitet wurden. Zunächst einmal sieht man einen deutlichen Unterschied zwischen den unbehandelten, den mit den Blockcopolymeren und den mit den kommerziellen Haftvermittler

versetzten Kompositen. Aber auch die beiden Komposite mit den Blockcopolymeren unterscheiden sich voneinander. Beide Blockcopolymeren haben einen ähnlichen Effekt auf den E-Modul, lassen sich aber unterschiedlich weit dehnen. Der Grund hierfür ist vermutlich, dass der beschriebene weichmachende Effekt auf der chemischen Struktur der Polymere beruht. Die Erhöhung des amorphen Anteils im Komposit hängt nur von dem Gewichtsanteil des Polyolefin-Blocks in der Matrix und nicht von der Blocklänge ab. Somit spielt die unterschiedliche Molmasse der Polymere (184 kg/mol bei 306 H und 57 kg/mol bei 304 H) an dieser Stelle kaum eine Rolle, lediglich die identische chemische Zusammensetzung. Beim Dehnen der Komposite werden die Polyolefin-Blöcke aus den amorphen Bereichen der Polypropylenmatrix herausgezogen. Hier ist der Unterschied in der Kettenlänge signifikant. Je länger der Polyolefin-Block desto besser die Verschlaufung und desto weiter kann das Komposit gezogen werden, bis es zu einem Bruch kommt.

Der kommerzielle Haftvermittler bewirkt im Gegensatz zu den Blockcopolymeren eine Erhöhung der Steifigkeit, der E-Modul erhöht sich. Dies ist dadurch zu erklären, dass es sich um ein maleiniertes, isotaktisches Polypropylen handelt. Es stört aufgrund der gleichen Taktizität nicht die Kristallisation. Zudem findet keine tiefgehende Verschlaufung mit der Matrix statt. Der Haftvermittler legt sich um die Fasern, die Wechselwirkungen sind nur auf die Grenzfläche zwischen Faser und Matrix beschränkt. Somit entfällt der bei den Blockcopolymeren beobachtete, weichmachende Effekt. Ein Beleg hierfür ist auch die Form der Zug-Dehnungs-Kurven. Im Gegensatz zu den Kompositen mit den Blockcopolymeren erfolgt bei Kompositen mit dem kommerziellen Haftvermittler ein sofortiger Bruch nach Erreichen des Maximalwertes. Dies spricht für ein Materialversagen an der Grenzfläche zwischen Polypropylen und den Naturfasern – mit dem dazwischen enthaltenen Haftvermittler – da sich keinerlei „Fließeffekte“ zeigen, die man bei einem Bruch in der Polymerphase beobachten sollte. Da offensichtlich keine Verschlaufung zwischen Haftvermittler und Polymer vorhanden ist, erfolgt das Materialversagen instantan nach der Überschreitung der Höchstspannung.

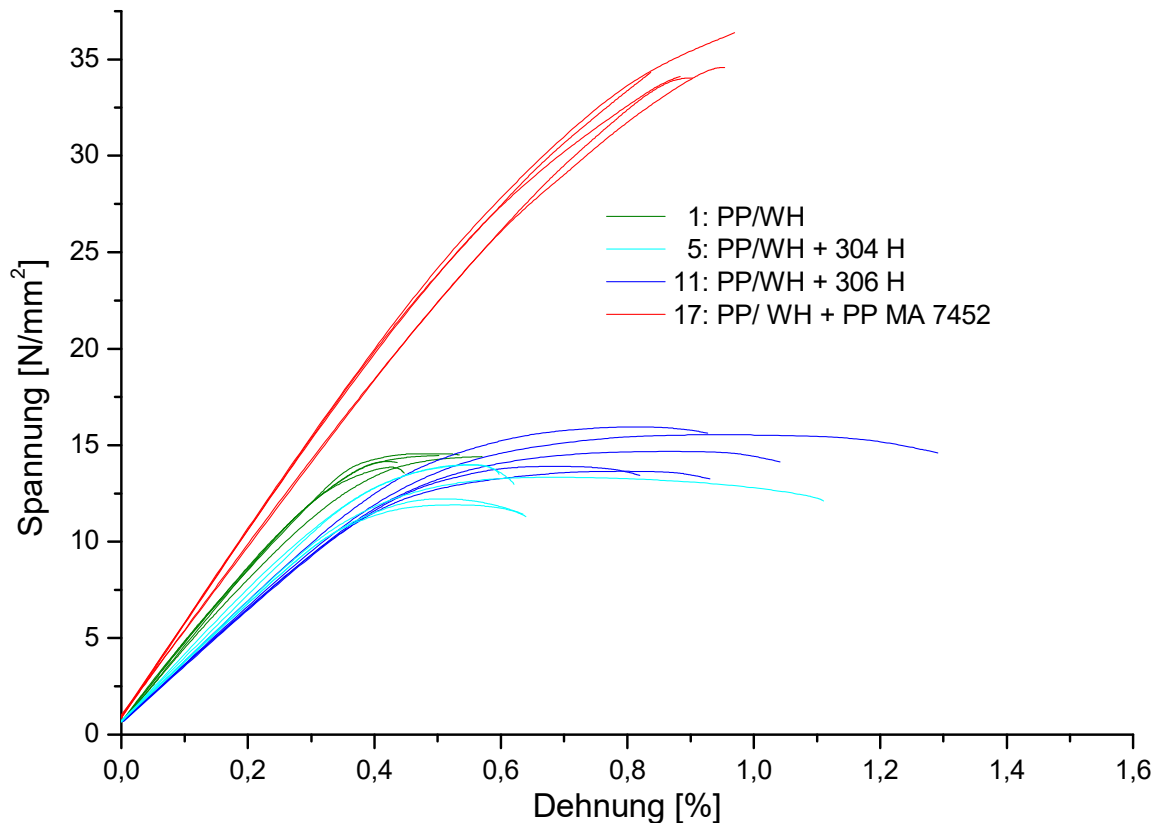


Abb. 64: Zug-Dehnungs-Diagramme von PP/Weichholzkompositen mit und ohne Haftvermittler (6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.

Die Blockcopolymere beeinflussen die Eigenschaften der Komposite nicht in der gewünschten Art und Weise. Vor allem die Zugfestigkeit wird überhaupt nicht erhöht. Ein Grund hierfür könnte auch eine nichtvorhandene Anbindung der Blockcopolymere an die Fasern sein. Dies könnte, bedingt durch zu niedrige Temperaturen oder zu kurze Verarbeitungszeiten, durchaus der Fall sein. Fehlt diese Anbindung, wird das Materialversagen an der Faser/Matrix-Grenzfläche nicht unterbunden und die Zugdehnung wird nicht verbessert. Andererseits könnte auch die Wechselwirkung der Polyolefin-Blöcke mit dem Polypropylen ein Problem darstellen. Die Blockcopolymere mischen sich nur mit den amorphen Bereichen der Matrix. Es ist möglich, dass sie ohne großen Widerstand aus der Matrix herausgezogen werden können. Dies würde das schnelle Versagen der Komposite ebenfalls erklären. Um herauszufinden welche der Möglichkeiten zutreffen, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt.

3.6.3. Polypropylen-/Cellulosekomposite

Um zu untersuchen, welchen Einfluss unterschiedliche Naturfasern auf die Komposite haben, wurde in den nachfolgenden Versuchen das Weichholz durch Cellulose ersetzt. Wie bereits erklärt, unterscheiden sich beide Materialien in ihrer chemischen Zusammensetzung. Das Weichholz hat einen großen Anteil an Lignin, in der Cellulose ist es nicht vorhanden. Die reine Cellulose sollte eine gute Modellfaser darstellen, denn das Fehlen von Lignin erleichtert die Analytik der Komposite erheblich. Andererseits könnte das Lignin einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Komposite haben, dies würde die Einsatzfähigkeit der Cellulose als Modellfaser stark einschränken.

Ein weiterer Unterschied der beiden Fasern ist ihr makroskopischer Aufbau (Abb. 65). Während die Cellulosefasern recht gleichmäßig sind, und über ein vergleichsweise großes Aspekt-Ratio-Verhältnis verfügen, sind die Weichholzfasern sehr uneinheitlich. Sie bestehen sowohl aus Kleinstpartikeln als auch verhältnismäßig großen Spänen, zudem ist ihr Aspekt-Ratio-Verhältnis kleiner. Auch dies kann, wie bereits beschrieben, einen starken Einfluss auf die Komposite haben.

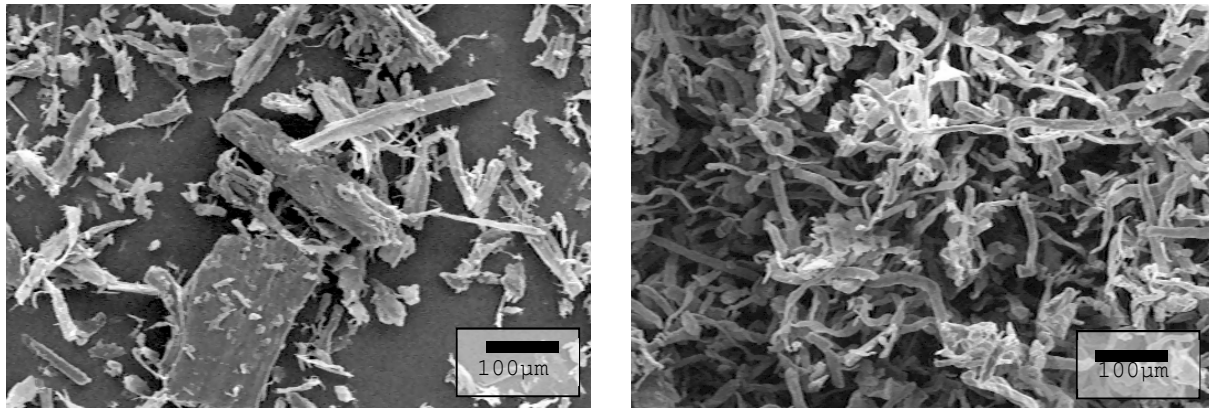


Abb. 65: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Weichholz (a) und Cellulose (b).

Um alle diese Fragen zu klären, wurden Komposite aus Polypropylen und Cellulose hergestellt. In

Tab. 6 sind ihre Zusammensetzungen aufgetragen. Aus den Kompositen wurden anschließend Probekörper gefertigt, die mechanischen Untersuchungen unterzogen wurden.

Versuch	Haftvermittler	Anteil des Haftvermittlers bezogen auf Faser (Gew.-%)	Temperatur (°C)
29	-	-	190
30	-	-	175
31	305 H	10	190
32	305 H	10	175
33	306 H	10	190
34	320 H	10	190
35	320 H	10	175
36	PP MA 7452	10	190
37	PP MA 7452	10	175
42	306 H	10	175

Tab. 6: Komposite aus Polypropylen und Cellulose (60 Gew.-%) mit Polyolefin-b-Poly-*tert*-Butylmethacrylat oder PP MA 7452 als Haftvermittler.

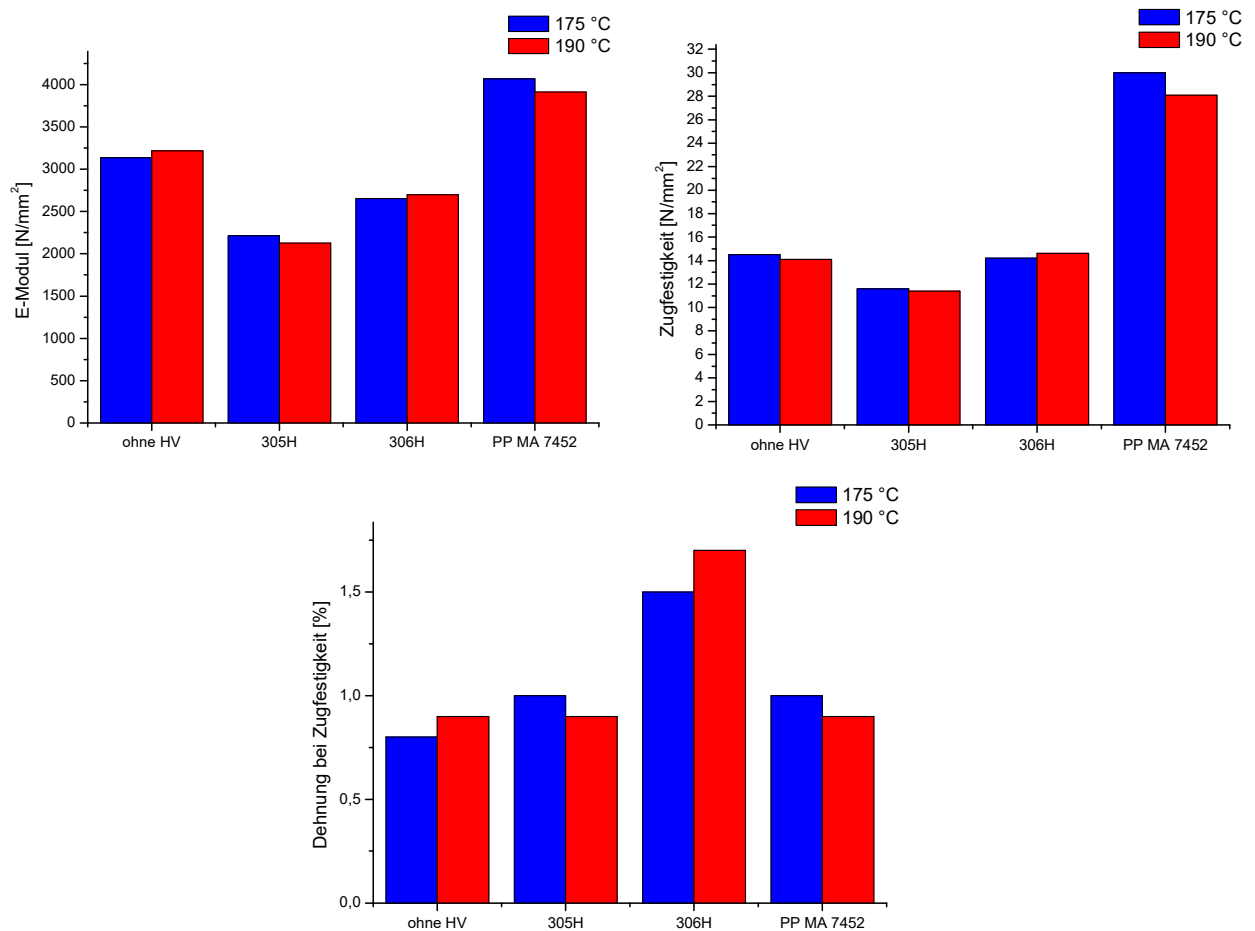


Abb. 66: Mechanische Eigenschaften (E-Modul, Zugfestigkeit und Dehnung bei Zugfestigkeit) von Polypropylen/Cellulose mit unterschiedlichen Blockcopolymeren als Haftvermittlern in Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur.

Zunächst wurde der Einfluss der Verarbeitungstemperatur betrachtet. Wie auch bei Polypropylen-/Weichholzkompositen hat sie in dem untersuchten Bereich keinen erkennbaren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Somit wurde für weitere cellulosefaserhaltige Komposite die Verarbeitungstemperatur von 190° C beibehalten, aus denselben Gründen wie bei den Weichholzkompositen.

Vergleicht man die mechanischen Eigenschaften der Komposite aus Cellulose mit den Kompositen aus Weichholz, so stellt man fest, dass sie recht ähnlich sind. Zwar gibt es kleine Unterschiede, so ist der E-Modul der Cellulose Komposite etwas kleiner und die Dehnung bei Zugfestigkeit etwas größer, doch dafür, dass es sich um zwei so unterschiedliche Fasern handelt, ist die Übereinstimmung sehr gut. Dies beantwortet auch die Frage nach dem Einfluss des Lignins auf die mechanischen Eigenschaften der Komposite. Er muss klein sein, da sonst größere Abweichungen beobachtet werden müssten. Der Einfluss der Blockcopolymere auf die mechanischen Eigenschaften der Polypropylen/Cellulose-Komposite ist dem, der Komposite mit Weichholz teilweise sehr ähnlich. Es ist wieder eine Erniedrigung des E-Moduls zu beobachten, während die Zugfestigkeit nahezu nicht beeinflusst wird.

Anders sieht es mit der Dehnung bei Zugfestigkeit aus. Hier steigt sie recht deutlich an, vor allem bei Kompositen mit 306H wird sie verdoppelt. Der Grund hierfür ist vermutlich das bereits erwähnte große Aspektverhältnis der Cellulosefasern. Beim Auseinanderziehen der Probekörper fangen die Fasern an sich zu orientieren, sie richten sich parallel zu der Zugrichtung aus, bevor das Material versagt und bricht. Für dieses Verhalten, müssen die Fasern zum einen über ein großes Aspektverhältnis verfügen, denn je größer das Verhältnis von Länge zur Breite einer Faser ist, desto stärker der zu beobachtende Effekt. Um sich ein Bild über das Potenzial der Cellulosefasern sich bei den Zugversuchen zu orientieren, zu machen, wurden Probekörper in Epoxidharz eingegossen und anschließend eben poliert. Von den so erhaltenen Querschnitten wurden Aufnahmen mittels Lichtmikroskop getätigt (Abb. 67):

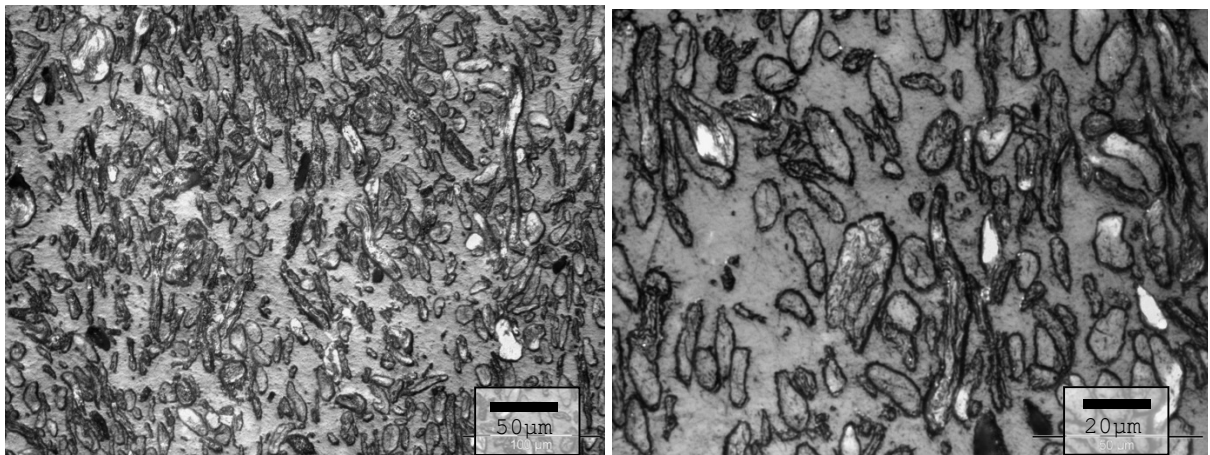


Abb. 67: Lichtmikroskopische Aufnahmen von in Epoxid eingebetteten und polierten Probekörpern aus Polyolefin und Cellulosefasern.

Die Aufnahmen zeigen zum einen sehr deutlich, wie groß das Aspektverhältnis der Cellulosefasern tatsächlich ist, und damit auch deren Möglichkeit sich zu orientieren, zum anderen aber auch, dass keinerlei Orientierung vorhanden ist. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da aufgrund des Herstellungsprozesses keine Orientierung der Cellulosefasern erreicht werden kann. Somit erklärt sich der Unterschied im Verhalten von Cellulose und Weichholz.

Ein anderer wichtiger Aspekt für dieses Verhalten ist das Vorhandensein von weichen Bereichen, in denen den Fasern die Möglichkeit gegeben wird sich zu orientieren. Im Fall der Komposite ohne Blockcopolymer oder mit PP MA 7452 sind diese Bereiche wesentlich kleiner als in denen mit dem weichmachenden Blockcopolymer. Damit ist die beobachtete Dehnung ebenso geringer. Auch die Länge der Blockcopolymer beeinflusst die Dehnung bei Zugfestigkeit, während 305H (69 kg/mol) nur einen kleinen Einfluss hat, bewirkt das längere 306H (184 kg/mol) viel mehr. Die Gründe hierfür wurden bereits bei Polypropylen-/Weichholzkompositen diskutiert.

Die Ergebnisse der Zugversuche können nur so interpretiert werden, dass eine, wenn auch schwache, Anbindung der Blockcopolymer an die Naturfasern vorliegen muss. Würde es sich dabei um eine vollständige, kovalente Bindung der Blockcopolymer handeln, sollten die haftvermittelnden Eigenschaften viel stärker ausgeprägt sein. Somit ist es wahrscheinlich, dass die Wechselwirkungen nur auf einigen wenigen Bindungen beruhen, oder sogar lediglich auf der Affinität der *tert*-Butylmethacrylat-Blöcke zu den hydrophilen Oberflächen der Naturfasern. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde die hygroskopische Eigenschaft der Naturfasern ausgenutzt. Selbst in Kompositen

mit Polyolefinen neigen die Fasern zum Aufquellen. Der Grad der Quellung hängt dabei von der Anzahl der freien Hydroxygruppen auf der Oberfläche der Fasern ab. Bei einer kovalenten Anbindung der Haftvermittler an die Naturfasern werden die Hydroxygruppen verbraucht und stehen für das Aufquellen nicht mehr zur Verfügung. Somit kann über den Quellungsgrad abgeschätzt werden, in wie weit kovalente Bindungen an die Fasern ausgebildet wurden. Zu diesem Zweck wurden Prüfkörper 24 h lang in Wasser auf 95 °C erhitzt. Die Wasseraufnahme wurde gravimetrisch bestimmt und dargestellt (Abb. 68):

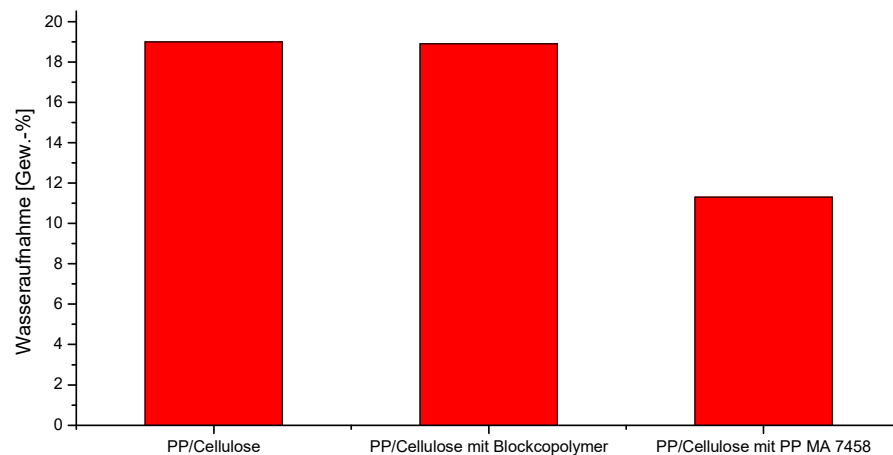


Abb. 68: Wasseraufnahme von Kompositen mit und ohne Haftvermittler nach 24h Wasserlagerung bei 95 °C.

Sowohl das unbehandelte als auch das mit Blockcopolymeren versetzte Komposit nehmen nahezu gleich viel Wasser auf. Im Gegensatz dazu zeigt das mit dem kommerziellen Haftvermittler behandelte Komposit eine viel geringere Neigung zur Quellung. Dies bestätigt die Annahme, dass die Blockcopolymere keine kovalenten Bindungen an die Naturfasern ausbilden, zumindest nicht in relevantem Maße.

Um weitere Informationen über die Komposite zu erhalten, wurden sie mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Dazu wurden zunächst an einem Mikroextruder verschiedene Komposite aus Polyolefinen, Weichholz (60 Gew.-%) und Blockcopolymeren (6 Gew.-%, bezogen auf Faser) als Haftvermittler hergestellt. Die Polymerstränge aus dem Extruder wurden nach Abkühlen an der Luft im flüssigen Stickstoff eingefroren und anschließend gebrochen. Die Bruchflächen wurden im Rasterelektronenmikroskop untersucht. In Abb. 69 werden beispielhaft zwei Aufnahmen eines Komposits mit Blockcopolymeren gezeigt.

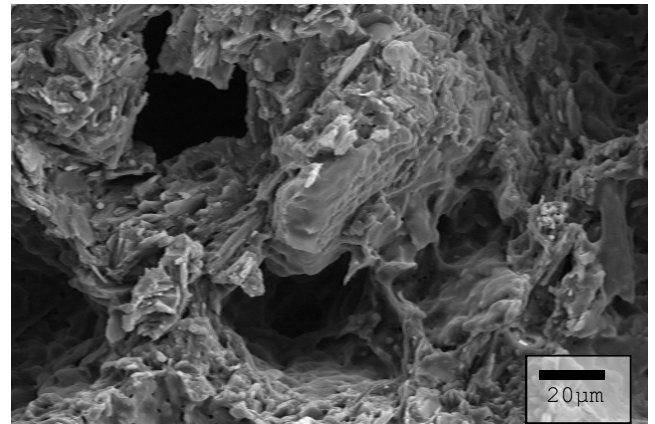
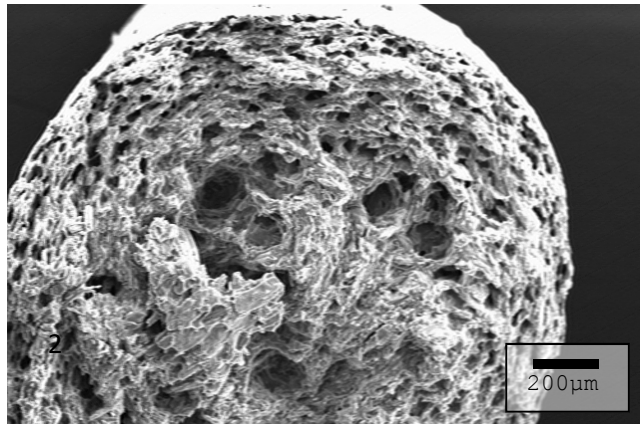


Abb. 69: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Kompositen mit Blockcopolymeren als Haftvermittler, hergestellt am Mikroextruder.

Es fällt sofort auf, dass der Polymerstrang sehr porös ist, ein Phänomen, das bei allen Kompositen mit Blockcopolymeren beobachtet werden konnte. Im Gegensatz dazu sind die Komposite ohne Haftvermittler (Abb. 70) viel homogener, sie weisen keine erkennbare Porosität auf. Dieses Phänomen kann also nur eine Folge der Zugabe von Blockcopolymeren sein. Die einzige Erklärung hierfür ist das entstehende Isobuten. Es ist ein Gas, welches die Polymerschmelze aufblähen kann. Somit bestätigt sich die grundsätzliche Annahme, dass das zugegebene Blockcopolymer bei den Verarbeitungstemperaturen zerfallen kann. In Anbetracht der vorausgegangenen Messungen kann dieser Zerfallprozess allerdings nur in einem geringen Maß erfolgt sein, da die anschließende Anbindung der Polymere an die Fasern nicht erreicht wurde.

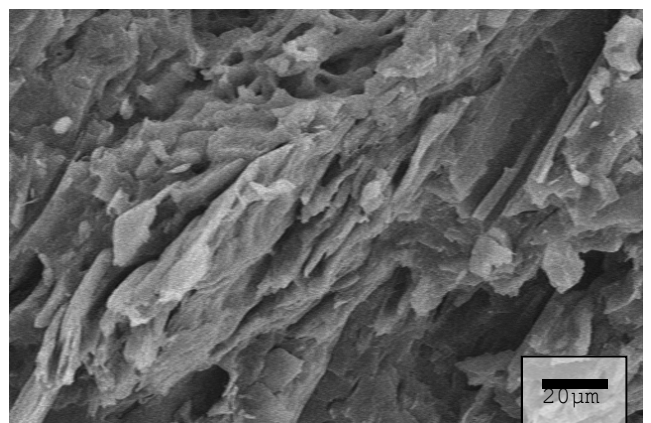
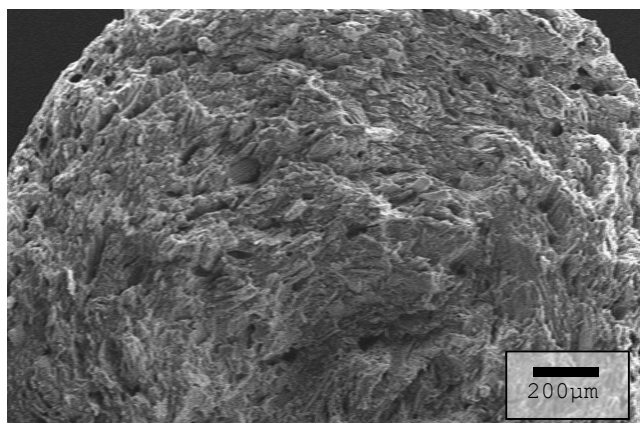


Abb. 70: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Kompositen ohne Haftvermittler, hergestellt am Mikroextruder.

Die beobachtete Porosität ist zwar ein Hinweis für die Abspaltung von Isobuten, stellt aber gleichzeitig ein Problem für die Einsatzfähigkeit der Blockcopolymere als Haftvermittler dar. Sie verschlechtert die

mechanischen Eigenschaften der Komposite und erhöht ihre Oberfläche, was im Hinblick auf die Wasseraufnahme unvorteilhaft ist. Um zu untersuchen, in wie weit die hergestellten Probekörper von ihr beeinflusst werden, wurden diese ebenfalls kalt gebrochen und mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht (Abb. 71):

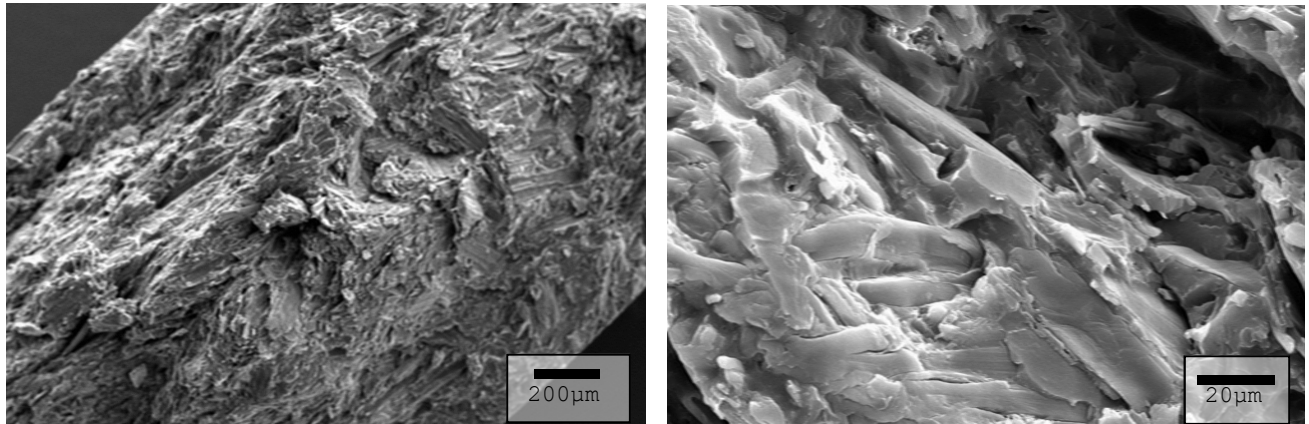


Abb. 71: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen kalt gebrochener Probekörper von Kompositen mit Blockcopolymeren als Haftvermittler.

Bei den gebrochenen Probekörpern lässt sich keine Porosität feststellen. Der Grund hierfür ist wohl der Pressvorgang, dem das Komposit zwecks Plattenherstellung unterzogen wird. Dieser findet bei etwas niedrigeren Temperaturen statt (180°), und es sind auch keine Temperaturspitzen vorhanden, da keine Scherkräfte wie bei dem Knetvorgang auftreten können. Zudem werden die so hergestellten Platten unter einem Gewicht abgekühlt. Ein weiterer Unterschied ist der Compoundierschritt, im Gegensatz zu dem Mikroextruder kann hier das Isobuten möglicherweise etwas besser abgeführt werden. Das offensichtliche Fehlen der Poren, ist zumindest im Hinblick auf die Wasseraufnahme, zufriedenstellend. Hier tritt das Problem der größeren Oberfläche nicht auf, somit sollten die Ergebnisse der Quellversuche nicht verfälscht worden sein. Es bleibt aber dennoch die Frage, ob die vor dem Pressvorgang vorhandenen Poren bzw. die damit verbundenen Gaseinschlüsse das Material nicht negativ beeinflussen, indem sie die durchgehende Kristallisation der Matrix stören. Würde das Gas beim Pressvorgang eingeschlossen bleiben und nicht entweichen, könnte dies der Fall sein. Diese Frage lässt sich aber an dieser Stelle nicht beantworten, der Einfluss dieses Phänomens kann nicht separat von anderen betrachtet werden.

Die Direktzugabe von hydrierten Blockcopolymeren zu den Polyolefin-/Naturfaserkompositen erzielt nicht die gewünschten Ergebnisse. Zwar zeigen die verbesserten mechanischen Eigenschaften des Polypropylens/Weichholz-Komposite und das entstehende Isobuten, dass die gemachten Annahmen grundsätzlich richtig sind, dennoch findet die Anbindung der Haftvermittler an die Fasern nicht in dem erwünschten Maße statt. Die Verarbeitungstemperatur in Verbindung mit der Verarbeitungszeit reichen vermutlich nicht aus, um die notwendigen Reaktionen ablaufen zu lassen. Leider lassen sie sich nicht erhöhen, da bereits die obere Grenze der Temperaturverträglichkeit der Naturfasern erreicht wurde. Auch scheint die Aufblähung der Komposite durch das frei werdende Isobuten ein Problem

darzustellen, wobei der genaue Einfluss schwer zu ermitteln ist. Somit ist dieser Weg für die Naturfasern nicht der richtige, es musste nach anderen Möglichkeiten gesucht werden.

Zusammenfassend kann ebenso festgehalten werden, dass die Cellulose sich ähnlich verhält wie Weichholz. Die kleinen Unterschiede lassen sich auf die Form der Fasern zurückführen, während die chemische Zusammensetzung keinen großen Einfluss zu haben scheint. Somit kann die Cellulose in weiteren Versuchen als Modellfaser eingesetzt werden, wenn es die Analytik erfordert.

3.6.4. Thermisch behandelte Blockcopolymere als Haftvermittler

Die Direktzugabe der hydrierten Blockcopolymere zeigte nicht die erwünschten Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften der Composite. Der Grund hierfür lag in der mangelnden Anbindung der Haftvermittler an die Naturfasern. Bedingt durch die verhältnismäßig niedrige Verarbeitungstemperatur, erfolgte die Abspaltung des Isobutens und die anschließende Bildung des Anhydrids nicht schnell genug. Damit konnte auch die gewünschte Reaktion des Anhydrids mit den Naturfasern nicht mehr erfolgen. Die einfachste Lösung dieses Problems wäre eine Erhöhung der Verarbeitungstemperatur, um die Reaktionen zu beschleunigen. Dies aber vertragen die Naturfasern nicht, ebenso wie eine längere Verarbeitungszeit, die zudem im Hinblick auf eine mögliche technische Anwendung nicht sehr wirtschaftlich wäre. Versuche in diese Richtung produzierten lediglich Composite, die bereits optisch und olfaktorisch eine starke Zersetzung (Verkohlung) aufwiesen. Hier ist es unmöglich zu unterscheiden, ob keine positiven Einflüsse durch den Haftvermittler erreicht werden oder ob diese lediglich durch die Zerstörung der Fasern überlagert werden. Eine weitere Möglichkeit stellt eine vorgelagerte Reaktion des Haftvermittlers dar, wenn dieser vorbehandelt und erst anschließend zu dem Komposit hinzugegeben wird.

Am geeignetsten wäre eine Umwandlung des Poly-*tert*-Butylmethacrylat-Blocks in das Anhydrid der Polymethacrylsäure. Das Anhydrid sollte sehr gut in der Lage sein an die Naturfasern anzuknüpfen, wie es nicht zuletzt bei den kommerziellen Haftvermittlern beobachtet werden konnte. Die einzige sinnvolle Zugangsmöglichkeit führt über die bereits beim Poly-*tert*-Butylmethacrylat diskutierte Thermolyse. Diese Reaktion ist sehr einfach: Sie kommt ohne Lösemittel und weitere Edukte aus und führt zu einer polymeranalogen Umsetzung. Um das Verhalten der hydrierten Blockcopolymere bei den für die Anhydridausbildung benötigten thermischen Bedingungen zu betrachten, wurden sie mit Hilfe der Thermogravimetrie untersucht. Die Proben wurden mittels eines Temperatursprung Programms möglichst schnell auf eine vorgegebene Temperatur erhitzt und bei dieser gehalten. Dabei wurde darauf geachtet, wie lange die Umwandlung der *tert*-Butylgruppen zum Anhydrid andauerte.

Die Ergebnisse der TGA-Untersuchungen deckten sich gut mit den im Vorfeld gemachten Messungen am Poly-*tert*-Butylmethacrylat-Homopolymer. Es ist ein Abbauschritt zu beobachten, die Abspaltung des Isobutens und des Wassers, zwei Prozesse die nicht einzeln aufgelöst werden können. Das dabei entstehende Produkt ist selbst bei hohen Temperaturen über einen langen Zeitraum stabil. In Abb. 72 ist beispielhaft der Verlauf der Gewichtsreduktion bei 250 °C gegen die Zeit aufgetragen, dabei wurde als Startpunkt das Erreichen der gewünschten Temperatur genommen.

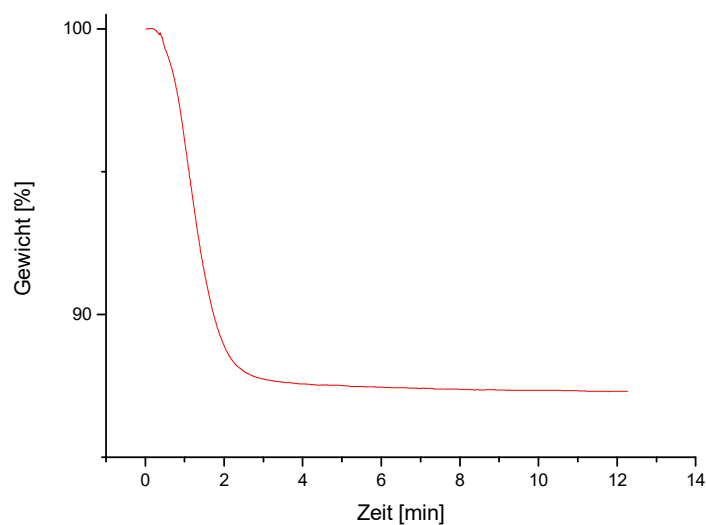


Abb. 72: Ein beispielhafter Verlauf der Umwandlung des Poly-*tert*-Butylmethacrylat-Blocks in das Anhydrid der Polymethacrylsäure bei 250°C.

Die Probenrückstände aus der TGA wurden mittels Infrarotspektroskopie untersucht (Abb. 73). In den Spektren fällt die Intensität der Bande bei 1725 cm^{-1} (--C=O), die dem Ester von Poly-*tert*-Butylmethacrylat zugeordnet werden kann, auf nahezu null ab. Dafür entstehen bei 1800 cm^{-1} (--C=O) und 1760 cm^{-1} (--C=O) zwei für ein cyclisches Anhydrid typische Absorptionsbanden. Somit bestätigte sich die Annahme, dass die Umwandlung zum Anhydrid bei den gewählten Reaktionsbedingungen abläuft. Eine Quantifizierung des Umsatzes ist anhand der FTIR-Spektren nicht möglich.

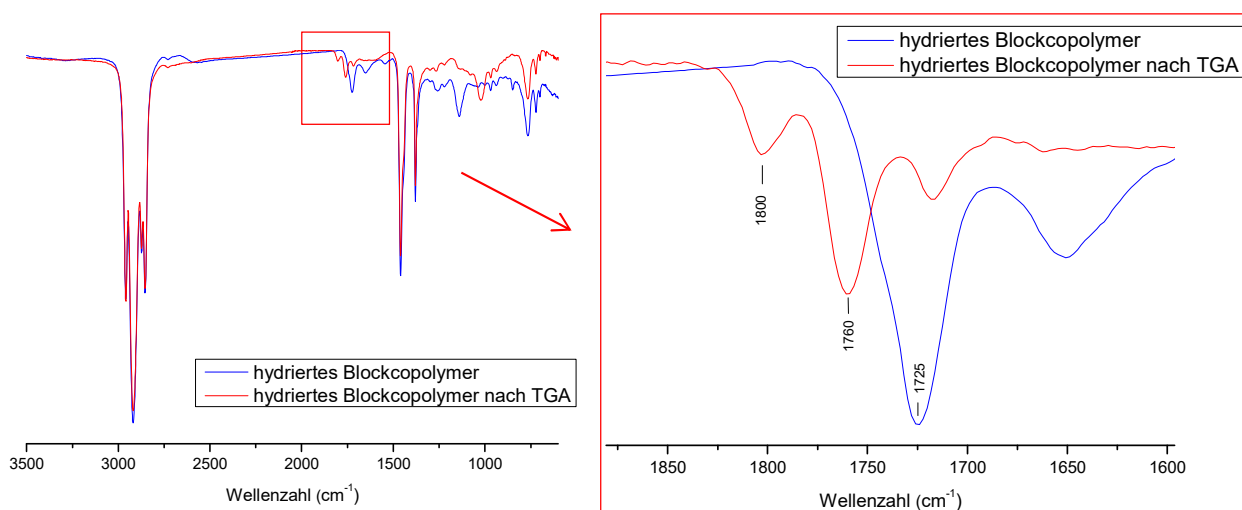


Abb. 73: Infrarotspektren von hydrierten Blockcopolymeren vor und nach der thermischen Behandlung.

Die Messungen ergaben, dass 250 °C eine gute Reaktionstemperatur darstellte. Bei dieser erfolgte die erwünschte Abspaltungsreaktion innerhalb von ca. 2 min. Diese Zeitspanne liegt unterhalb der typischen Verweilzeit beim Compoundieren, was bedeutet, dass die Reaktion die Möglichkeit hätte, während der Verarbeitung vollständig abzulaufen. Bei niedrigeren Temperaturen dauerte die Reaktion länger, höhere Temperaturen brachten keine nennenswerte Beschleunigung, zudem kam die zeitliche Auflösungsfähigkeit der TGA an ihre Grenze. Ebenso zeigte sich, dass eine Reaktionsführung unter Schutzgas (Stickstoff) keinen Unterschied zu einer Reaktionsführung an der Raumluft mit sich bringt.

Um nun die Wirksamkeit der thermisch behandelten Blockcopolymeren als Haftvermittler zu ermitteln, wurden die hydrierten Blockcopolymere zunächst in das Anhydrid überführt. Dies geschah durch Erhitzen auf 250 °C für 10 min. Die Reaktionszeit ist wesentlich länger als die oben ermittelten 2 min. Dies ist schlicht und einfach dem Reaktionsaufbau geschuldet. Die Blockcopolymere wurden in Glasgebinden in einen Ofen gegeben, die längere Reaktionszeit sollte sicherstellen, dass die Substrate tatsächlich für die Mindestzeit der Maximaltemperatur ausgesetzt waren. Das dabei entstandene Anhydrid wurde mit Polypropylen und Weichholz zu Kompositen verarbeitet. In Tab. 7 sind die hergestellten Komposite aufgelistet. Sie sind mit jeweils 50 Gew.-% Cellulose bei 190 °C verarbeitet worden. Anschließend wurden aus ihnen Probekörper gefertigt und in Zugdehnungsexperimenten untersucht.

Versuch	Haftvermittler	Anteil des Haftvermittlers bezogen auf Faser (Gew.-%)	Temperatur (°C)
	-	-	190
	325H	6	190
	326H	6	190
	327H	6	190
	328H	6	190
	329H	6	190
	329H	10	190
	329H	15	190
	PP MA 7452	6	190

Tab. 7: Komposite aus Polypropylen bzw. Polyethylen und Cellulose (50 Gew.-%) mit Polyolefin-b-*tert*-Butylmethacrylat oder PP MA 7452 als Haftvermittler.

In Abb. 74 sind die Zug-Dehnungs-Diagramme der polypropylenhaltigen Komposite aufgetragen. Die Blockcopolymere beeinflussen den E-Modul nicht sehr stark. Während einige Blockcopolymere ihn leicht erhöhen, senken es andere wiederum ab. Die Zugfestigkeit nimmt im Mittel ebenfalls ab, lediglich 327H, das kürzeste der Blockcopolymere, erhöht sie leicht im Vergleich zu den Kompositen ohne Haftvermittler. Die Dehnung bis zur Zugfestigkeit nimmt bei den Kompositen mit den thermisch behandelten Blockcopolymeren stark zu, die Probekörper lassen sich weiter dehnen. Die kommerziellen Haftvermittler liefern wiederum die höchsten Festigkeitswerte. Die maximale Dehnung wird hingegen nicht beeinflusst.

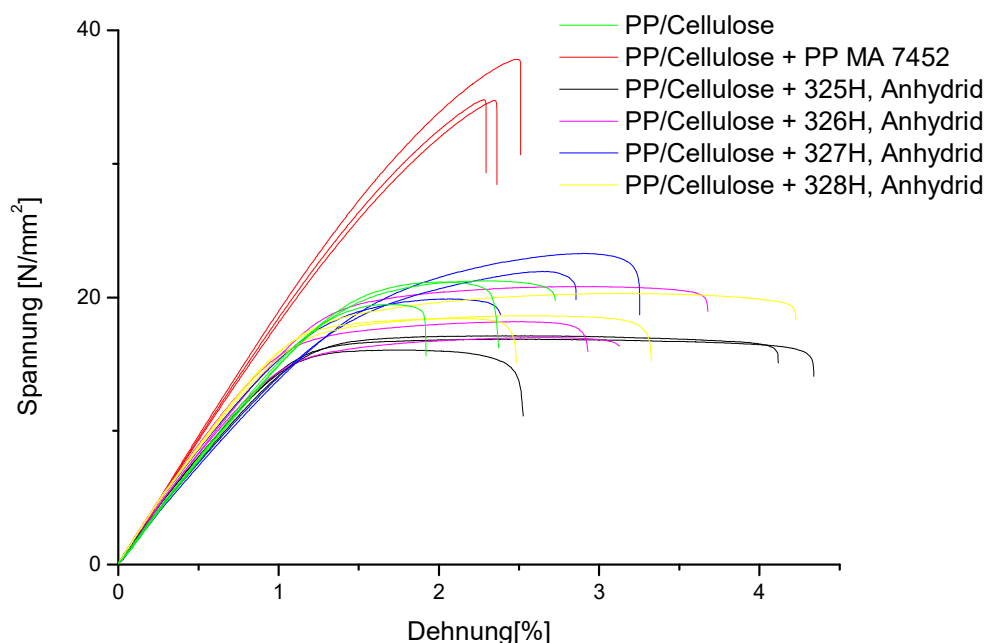


Abb. 74: Zug-Dehnungs-Diagramme von PP-/Cellulosekompositen mit und ohne Anhydrid als Haftvermittler bzw. PP MA 7452 (jeweils 6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.

Es ist also wieder eine Art Weichmachung durch die Zugabe der Blockcopolymere zu beobachten. Die Zugfestigkeit der Komposite mit Blockcopolymeren sinkt unter den Wert der Komposite ohne Haftvermittler. Die Dehnung bis zur Zugfestigkeit nimmt zu. Dies könnte erneut durch eine Störung der Kristallinität der Polypropylenmatrix durch den Polyolefin-Block hervorgerufen werden, welche bereits diskutiert wurde. Eine erfolgreiche Anknüpfung der Blockcopolymere an die Fasern könnte diese vermutlich kompensieren, dies scheint hier aber nicht der Fall zu sein. Auch das bessere Abschneiden der Compounds mit 307H spricht für diese These, die kürzeren Ketten stören die Kristallisation am wenigsten, der weichmachende Effekt ist am geringsten.

Betrachtet man den Einfluss der Konzentration der Blockcopolymere in den Kompositen (Abb. 75), so sieht man, dass sowohl der E-Modul als auch die Zugdehnung mit der Konzentration abnehmen. Im

Gegensatz dazu steigt die Dehnung bis zur Zugfestigkeit stark an. Diese Beobachtungen bestätigen die Annahme, dass die Blockcopolymere lediglich einen weichmachenden Effekt mit sich bringen, der durch eine Konzentrationserhöhung nur noch verstärkt wird.

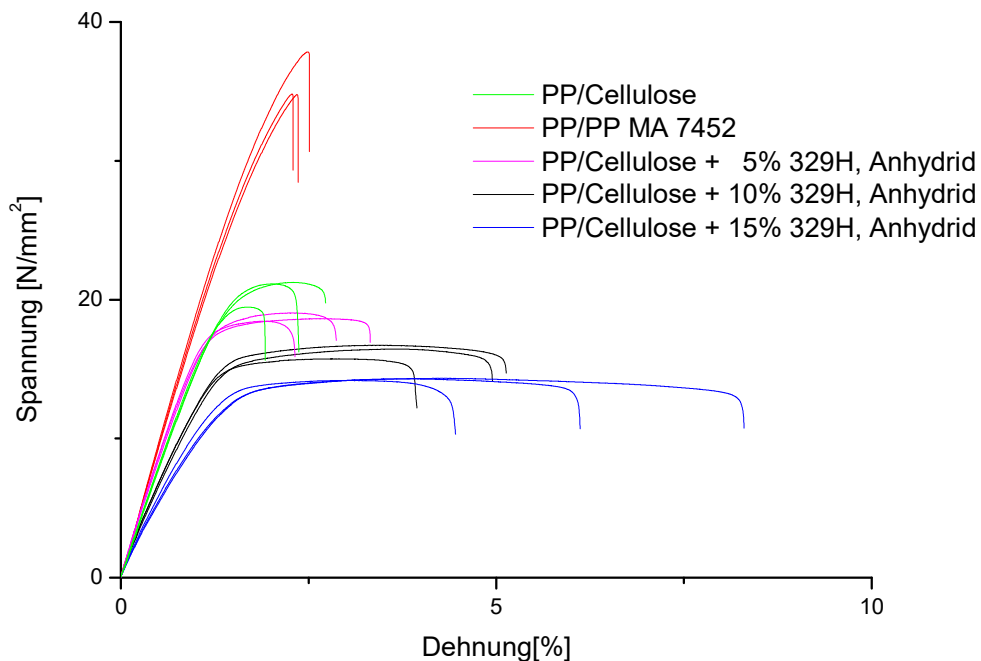


Abb. 75: Zug-Dehnungs-Diagramme von PP-/Cellulosekompositen mit und ohne Anhydrid als Haftvermittler in unterschiedlichen Konzentrationen bzw. PP MA 7452 (6 Gew-%), verarbeitet bei 190 °C.

Auch in diesem Fall scheint der haftvermittelnde Effekt der Blockcopolymere nicht zum Tragen zu kommen. Aufgrund der Ähnlichkeit zu vorangegangenen Experimenten kann auch hier davon ausgegangen werden, dass keine Anbindung der Blockcopolymere an die Naturfasern erfolgt ist. Dies verwundert angesichts der Tatsache, dass das benötigte Anhydrid im Zuge der thermischen Behandlung – laut den FTIR-Spektren – eindeutig ausgebildet wurde (Abb. 73). Um dieses Ergebnis zu verifizieren, wurden von den thermisch umgesetzten Blockcopolymeren ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Auch sie bestätigten eine Umwandlung des Poly-*tert*-Butylmethacrylat-Blocks in das korrelierende Anhydrid. Wie in Abb. 76 zu sehen, verschwindet das Signal der *tert*-Butylgruppe bei 1,45 ppm vollständig.

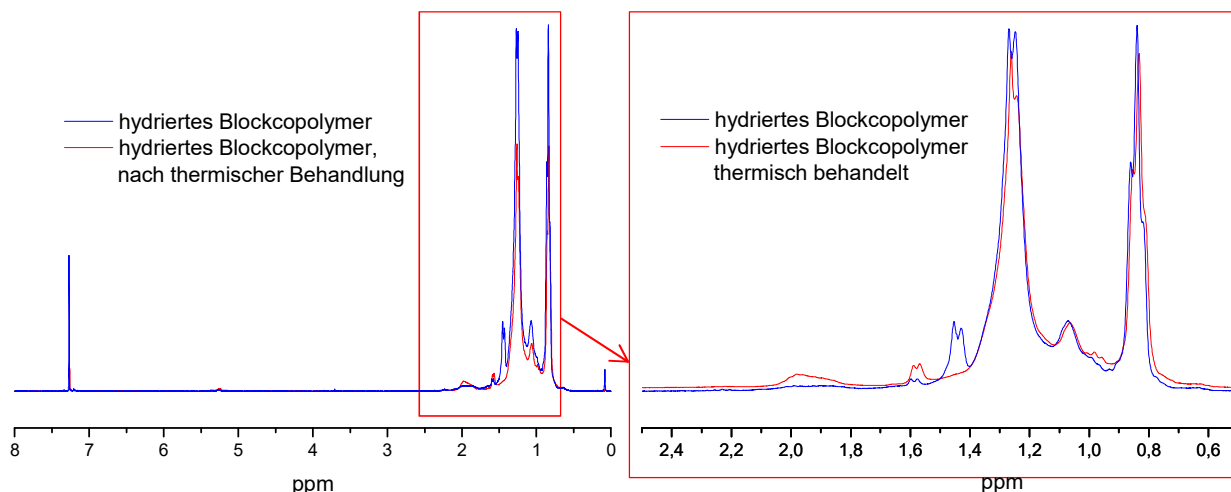


Abb. 76: ^1H -NMR-Spektren von hydrierten Blockcopolymeren vor und nach der thermischen Behandlung.

Während der ^1H -NMR-Untersuchungen zeigte sich, dass die thermisch behandelten Proben sich nicht mehr vollständig in Lösung bringen ließen, es entstand ein unlöslicher Anteil. Dieses Phänomen ließ sich weder vor der Umsetzung beobachten, noch sollte die chemische Umwandlung in das korrespondierende Anhydrid Löslichkeitsprobleme mit sich bringen. Eine wahrscheinliche Erklärung kann hier also nur eine Nebenreaktion im Umwandlungsschritt bieten. Hierbei besteht nämlich die Möglichkeit, dass die *tert*-Butyl-Blöcke sich untereinander vernetzen, trotz ihres sehr geringen Masseanteils im Blockcopolymer. Dies würde zu Aggregaten führen, die einerseits nicht in der Lage sind als Haftvermittler zu fungieren und andererseits die Kristallinität der Polymermatrix stören können. Je weiter also diese Vernetzung vorangeschritten ist, umso schlechter würden sich die Blockcopolymeren als Haftvermittler eignen.

Um nun die Frage zu klären, ob die Ausbildung des Anhydrids der Polymethacrylsäure, wie in Abb. 25 angenommen, intramolekular abläuft oder auch eine Reaktion zwischen zwei verschiedenen Ketten bzw. Kettensegmenten stattfindet (Abb. 77), wurden nochmals thermisch behandelte Poly-*tert*-Butylmethacrylate als Modelverbindungen zu Rate gezogen.

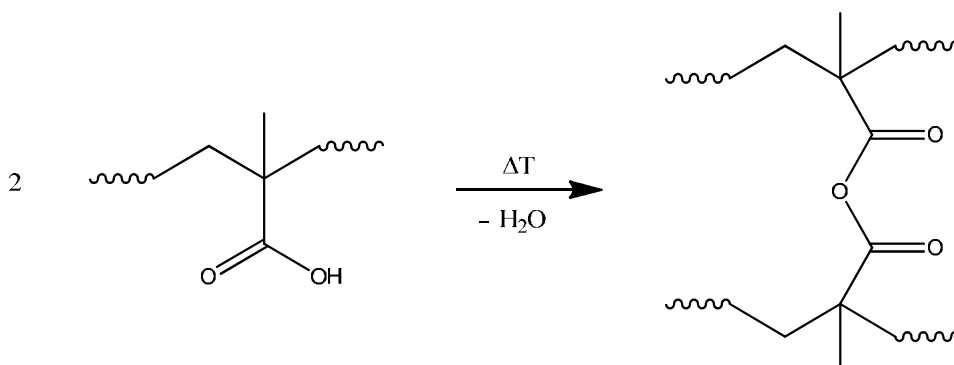


Abb. 77: Intermolekulare Anhydridausbildung.

Zwar weisen die bereits bei den Voruntersuchungen gemachte FTIR-Messungen (Abb. 44 und Abb. 45) anhand des Verhältnisses der Banden bei 1800 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}$) und 1750 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}$) zu einander auf ein

cyclisches Anhydrid, was für die intramolekulare Variante spricht^[200]. Dies ist jedoch im Hinblick auf die Ausbildung der Aggregate eine qualitative Aussage, denn bereits einige wenige intermolekulare Verknüpfungspunkte genügen, um ein vollständiges Netzwerk auszubilden. Genaue Antworten kann nur die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) liefern. Wie bereits in den Voruntersuchungen beschrieben, wurde PtBMA in der TGA einer Temperaturrampe ausgesetzt, welche bei unterschiedlichen Temperaturen abgebrochen wurde. Anschließend wurden die Proben gelöst und mittels GPC untersucht (Abb. 78):

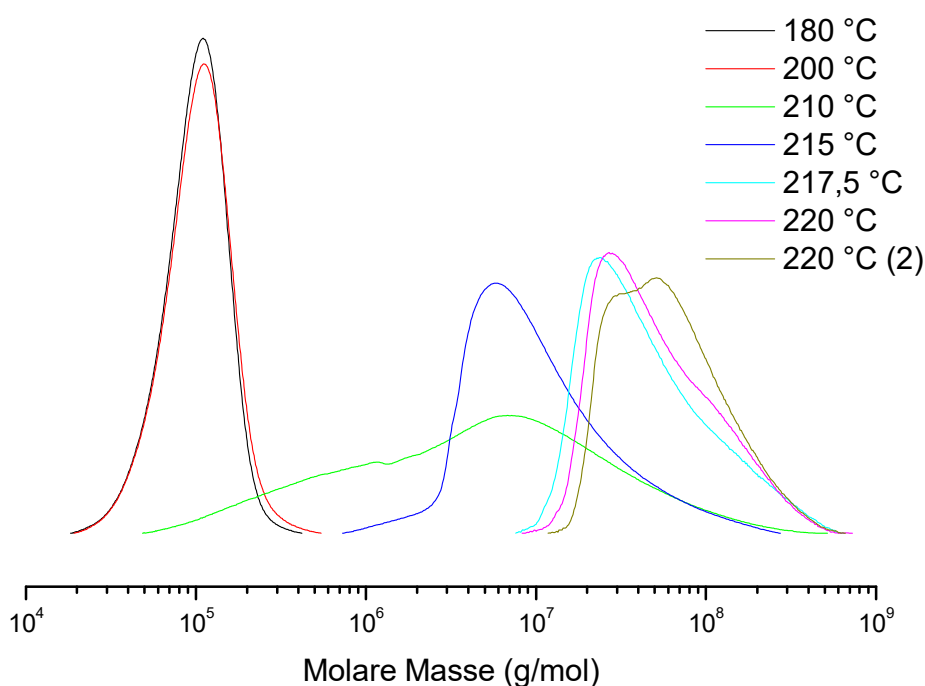


Abb. 78: GPC-Kurven der PtBMA-Proben nach der TGA, aufgetragen nach den Abbruchtemperaturen.

Die molare Masse der Proben nimmt mit steigender Reaktionstemperatur immer weiter zu, sogar weiter als es die GPC zeigt, da ab der Probe von 215 °C ein unlöslicher Anteil entsteht, der nicht vermessen werden kann. Dieser Anteil wird mit steigender Reaktionstemperatur immer größer, was letztendlich dazu führt, dass alle Proben ab 220 °C nahezu unlöslich sind. Dieses Verhalten kann nur durch eine Vernetzung infolge intermolekularer Anhydridbildung erklärt werden, welche damit zumindest teilweise auftreten muss, da, wie bereits beschrieben, wenige Verknüpfungspunkte ausreichen, um das Material zu vernetzen. Die beiden Proben, die bei 180 °C und 200 °C abgebrochen wurden, zeigen keine Anzeichen für eine Molekulargewichtserhöhung bzw. die damit verbundene Vernetzung. Dies war ausgehend von den gemachten Voruntersuchungen, zu erwarten, denn bei diesen Temperaturen findet noch keine Umsetzung zum Anhydrid statt. Diese Proben wurden nur der Vollständigkeit halber untersucht.

Wie anhand der Poly-*tert*-Butylmethacrylate gezeigt werden konnte, ist die Ausbildung von intermolekularen Verknüpfungen in Folge einer thermischen Umsetzung nicht zu vermeiden. Im Falle des Homopolymeren entstehen dabei zunächst Aggregate, die mit zunehmender Vernetzung immer größer werden und letztendlich zu einem Netzwerk zusammenwachsen. Im Vergleich dazu ist bei den Blockcopolymeren der Anteil des vernetzbaren Poly-*tert*-Butylmethacrylats relativ gering, das Auftreten von Intermolekularen Verknüpfungen erscheint hierbei zunächst recht unwahrscheinlich. Wird aber berücksichtigt, dass die beiden Blöcke auf Grund ihrer unterschiedlichen chemischen Struktur mit einander nicht mischbar sind, kann davon ausgegangen werden, dass es zu einer Mikrophasenseparation kommt. Die Blöcke werden sich nach Möglichkeit nur mit ihres Gleichen umgeben, was aufgrund ihrer unterschiedlichen Massenverhältnisse nur in einer mizellaren Struktur resultieren kann, in der das PtBMA den Kern dieser Mizellen bildet. Werden die Blockcopolymere nun thermisch behandelt, sind ausreichend Poly-*tert*-Butylmethacrylat-Ketten in Kontakt, um eine intermolekulare Vernetzung zu erlauben. Die mizellare Festkörperstruktur wird dabei quasi eingefroren.

Die teilweise Löslichkeit der umgesetzten Blockcopolymere beruht hierbei vermutlich auf der Größe und Art der Mizellen. Da die Blockcopolymeren beim Ausfällen, dem Übergang aus dem gelösten Zustand in den Festzustand, keine Zeit bekommen den thermodynamisch günstigsten Zustand zu erreichen, werden sie in einer Vielzahl von Zwischenstufen eingefroren. Die stark eingeschränkte Kettenbeweglichkeit lässt keine Veränderung der Anordnung mehr zu. Dies führt dazu, dass nach dem Vernetzungsschritt Mizellen und Aggregate unterschiedlicher Größe und damit auch Löslichkeit entstehen. Das Ganze lässt aber nun die Frage offen, wie die postulierten Partikel sich in den Kompositen verhalten. Da mittels GPC lediglich der noch lösliche Teil der Blockcopolymere untersucht werden kann, zu dem die Aggregate leider nicht zählen, können sie nur mittels eines bildgebenden Verfahrens untersucht werden.

Um die vermuteten Mizellen in den Kompositen nachweisen zu können, wurden von den Probekörpern Aufnahmen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) gemacht. Dazu wurden die Probekörper am Ultramikrotom kalt geschnitten und in das Mikroskop eingebracht. In Abb. 79 sind zwei TEM-Aufnahmen zu sehen. Diese Übersichtsbilder zeigen ein mit den thermisch behandelten Blockcopolymeren versetztes PP-/Cellulosekomposit. Aufgrund der schlechten Kraftübertragung zwischen Faser und Polymermatrix werden die Naturfasern beim Schneiden der Proben zum Teil aus ihrer Position herausgerissen. Dies führt zum einen zu Löchern in den Dünnschnitten und damit zu Kontrastproblemen. Zum anderen werden die Schnitte dadurch ungleichmäßig und zum Teil zu dick, um eine Morphologie sichtbar machen zu können. Diese Effekte bringen leider eine Unschärfe mit sich, die eine starke Vergrößerung unmöglich macht.

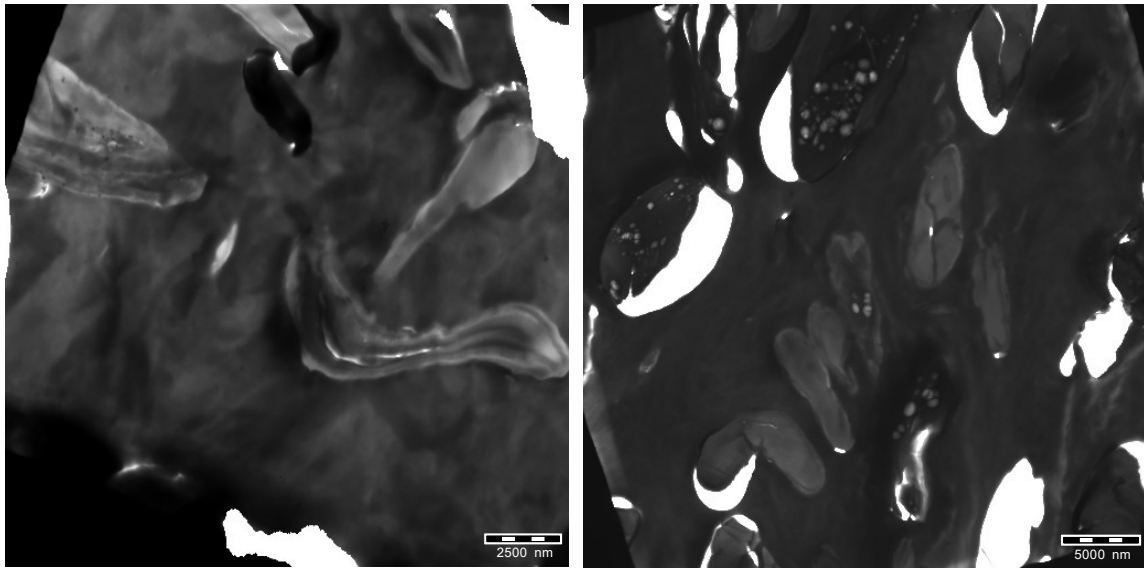


Abb. 79: Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen vom PP-/Cellulosekomposit mit 15 Gew.-% 329H (Anhydrid).

Trotz der Schwierigkeiten mit der Probenvorbereitung gelang es, Aufnahmen der Aggregate zu machen. In Abb. 80 ist ein Teil der Polymermatrix zu sehen, in dem größere Partikel zu erkennen sind. An dieser Stelle ist die Matrix dünn genug für eine Transmission des Elektronenstrahls. Leider lässt sich aus den genannten Gründen keine stärkere Vergrößerung bewerkstelligen, um sich die Partikel genauer anzusehen. In Abb. 81 ist eine Cellulosefaser zu sehen, auf der sich mehrere Partikel befinden. Diese Faser scheint aufgrund ihrer Strukturierung nicht geschnitten zu sein, sondern mit ihrer ursprünglichen Oberfläche aus der Polymermatrix herauszuragen, im Gegensatz zu den anderen Fasern, die durchgeschnitten wurden. Dies erklärt, warum die Partikel nur auf dieser Faser – in diesem Dünnschnitt – beobachtet werden können.

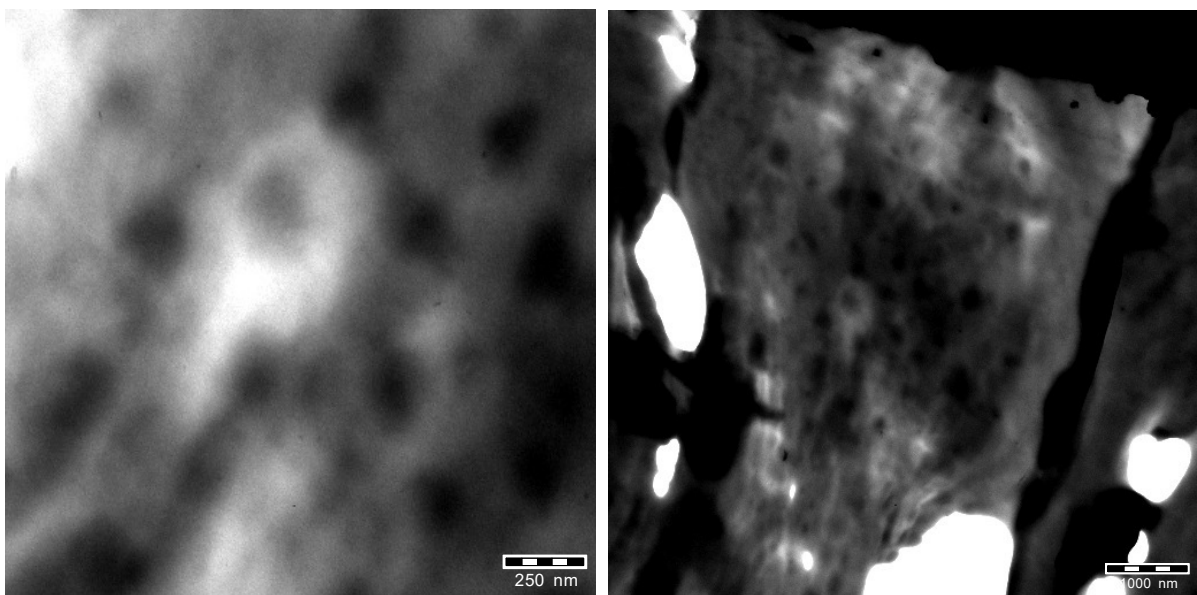


Abb. 80: Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen vom PP-/Cellulosekomposit mit 329H (Anhydrid).

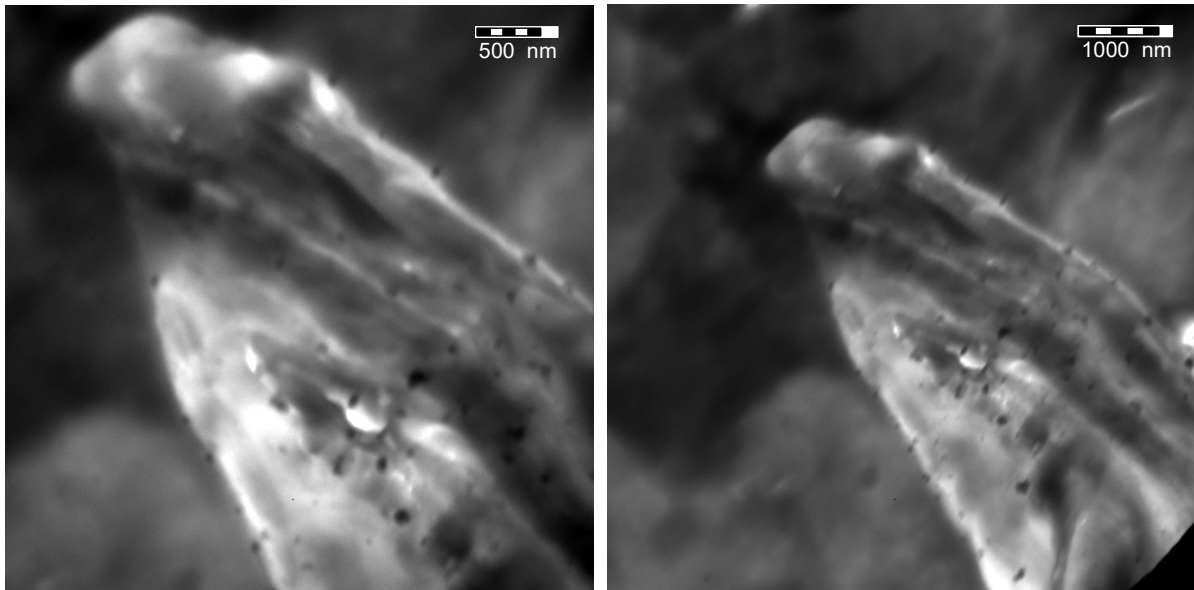


Abb. 81: Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen vom PP-/Cellulosekomposit mit 329H (Anhydrid).

Für einen Vergleich wurden TEM-Aufnahmen von Kompositen ohne Haftvermittler und mit PP MA 7452 gemacht (Abb. 82). Die Komposite ohne Haftvermittler weisen ein ähnliches Bild auf, wie die Komposite mit den Blockcopolymeren. Viele Fasern sind aufgrund der schlechten Haftung aus den Dünnschnitten herausgerissen, falls dies nicht der Fall ist, so zeigen sich oft Lücken zwischen Faser und Matrix. Anders sieht es bei den Kompositen mit den kommerziellen Haftvermittlern auf. Die Fasern sind größtenteils in ihren ursprünglichen Positionen. Sie sind recht gut eingebettet und sehen geschnitten und nicht gerissen aus. Die Schnitte sind wesentlich gleichmäßiger.

Trotz längerer Betrachtung konnten in keinem der beiden Komposite ähnliche Partikel, wie in den Kompositen mit den Blockcopolymeren gefunden werden. Dies bestätigt die Annahme, dass es sich dabei um die Aggregate aus Blockcopolymeren handelt.

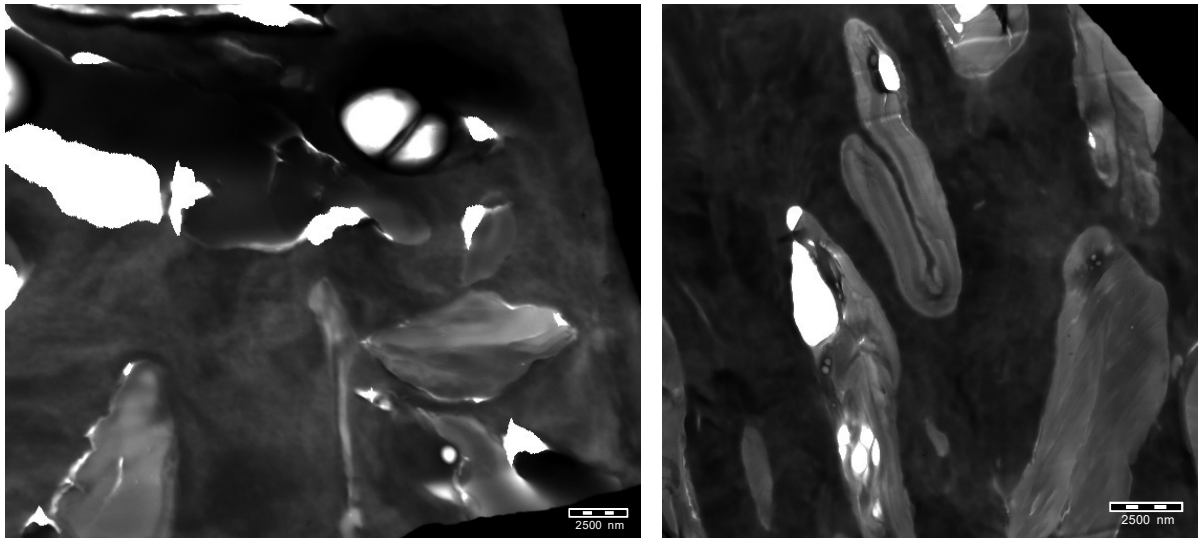


Abb. 82: Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen vom PP-/Cellulosekomposit ohne Haftvermittler (a) und mit PP MA 7452 (b).

Die Untersuchungen zeigten deutlich, dass die Zugabe von thermisch behandelten Blockcopolymeren nicht zielführend war. Zwar sollte das gebildete Anhydrid sehr wohl in der Lage sein, an die Fasern anzubinden, jedoch kommt es aufgrund von Aggregatbildung nicht dazu. Die Aggregatbildung lässt sich trotz der verhältnismäßig kleinen Poly-*tert*-Butylmethacrylat-Blöcke mit der Affinität der Blöcke zu einander erklären. Die hydrierten Blockcopolymeren werden sich bevorzugt so anordnen, dass die polaren Poly-*tert*-Butylmethacrylat-Blöcke sich von den unpolaren Polyolefin-Blöcken separieren. Diese Separation reicht aus, um genügend Poly-*tert*-Butylmethacrylat-Blöcke miteinander in Kontakt zu bringen, um die Blockcopolymeren durch die Vernetzung bei der Anhydridbildung in große Aggregate zu überführen. Diese Mizellen ähnlichen Gebilde können nicht mehr als Haftvermittler fungieren. Da sie sich aufgrund der sie umgebenden Polyolefin-Blöcke bevorzugt in der Polymermatrix aufhalten, stören sie deren Kristallinität, und setzen so die mechanischen Eigenschaften herab.

Die hier gewonnenen Erkenntnisse können möglicherweise auch erklären, weshalb bei der direkten Zugabe der Blockcopolymeren zu den Kompositen im Compoundierprozess keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt werden konnte. Neben den bereits diskutierten Punkten kann auch dort die Aggregatbildung die Funktionsweise der Blockcopolymeren als Haftvermittler stören. Bei dem Eintrag der Blockcopolymeren in den heißen Knetter entsteht sicherlich eine Konkurrenz zwischen dem Aufbrechen der Mikrostruktur durch die Schärkräfte und der Vernetzungsreaktion der Poly-*tert*-Butylmethacrylat-Blöcke. Ist das zweite schneller, entstehen ebenfalls Mizellen, die nichts zu der Haftvermittlung beitragen, sondern lediglich die Kristallisation stören und so die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen.

3.6.5. Untersuchungen zur Herabsetzung der mechanischen Eigenschaften durch Störung der Kristallisation mittels Differentialkalorimetrie (DSC)

Da die Vermutung bestand, dass die Blockcopolymere einen störenden Effekt auf die Komposite ausübten, wurde versucht diesen Effekt nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurden mit Hilfe der Differentialkalorimetrie (DSC) Komposite mit einem unterschiedlichen Gehalt an Blockcopolymeren vermessen (Abb. 85). Da angenommen wurde, dass der Effekt durch eine Störung der Kristallinität der Polymermatrix, durch die Polyolefin-Blöcke der Haftvermittler verursacht wird, sollte sich die Schmelzenthalpie (ΔH_f) der Komposite mit den Blockcopolymeren deutlich von der der Komposite ohne Blockcopolymere unterscheiden. Betrachtet man die Abb. 83, so stellt man fest, dass die Schmelzenthalpie tatsächlich durch die Zugabe des Blockcopolymeres abnimmt, und zwar umso mehr, je höher der Anteil des zugegebenen Haftvermittlers ist:

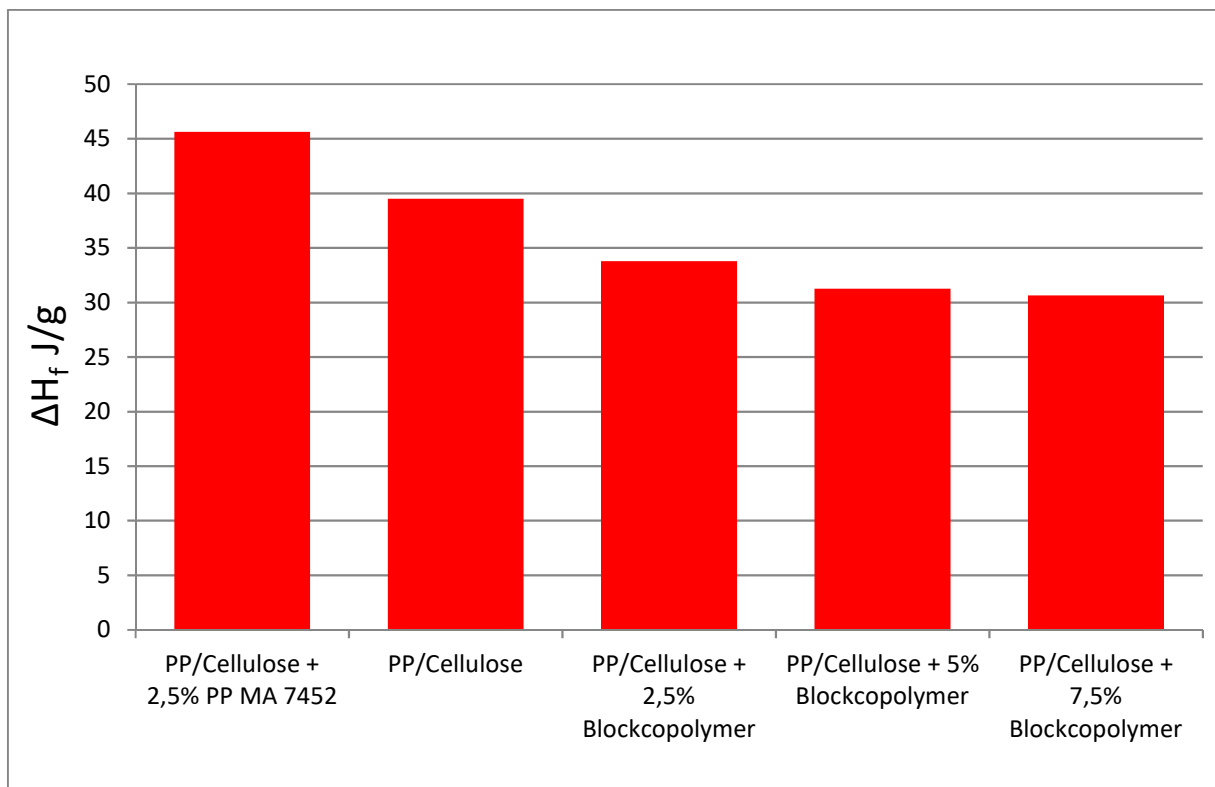


Abb. 83: Die mittels DSC beobachtete Schmelzenthalpie in Abhängigkeit von der Art und der Konzentration der Haftvermittler.

Die in Abb. 83 aufgeführten Schmelzenthalpien beziehen sich auf das gesamte Komposit. Den eigentlichen Beitrag dazu kann aber nur der kristallisationsfähige Anteil des Gemisches liefern. Im Fall des Komposits ohne Haftvermittler ist es die Polyolefinematrix. Die Cellulose kann nicht kristallisieren und trägt somit auch nichts zur Schmelzenthalpie bei. Da der Anteil des Polyolefins im Komposit bekannt ist (50 Gew.-%) kann mit Zuhilfenahme der literaturbekannten, theoretischen

Schmelzenthalpie eines zu 100% kristallisierten Polypropylens ($\Delta H_{f100\%} = 207 \text{ J/g}^{[210]}$) der tatsächliche Kristallisationsgrad (α) des Polypropylens auf 38% bestimmt werden:

$$\alpha = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%}} * 100$$

In Abb. 84 sind die Kristallisationsgrade des Polypropylens aufgetragen. Dabei wurde berücksichtigt, dass der jeweilige prozentuale Anteil des Polymers auf Grund der Zugabe der Haftvermittler variiert, und dass nur das Polypropylen einen Beitrag zu ΔH_f leistet, nicht aber die Fasern oder die Blockcopolymere.

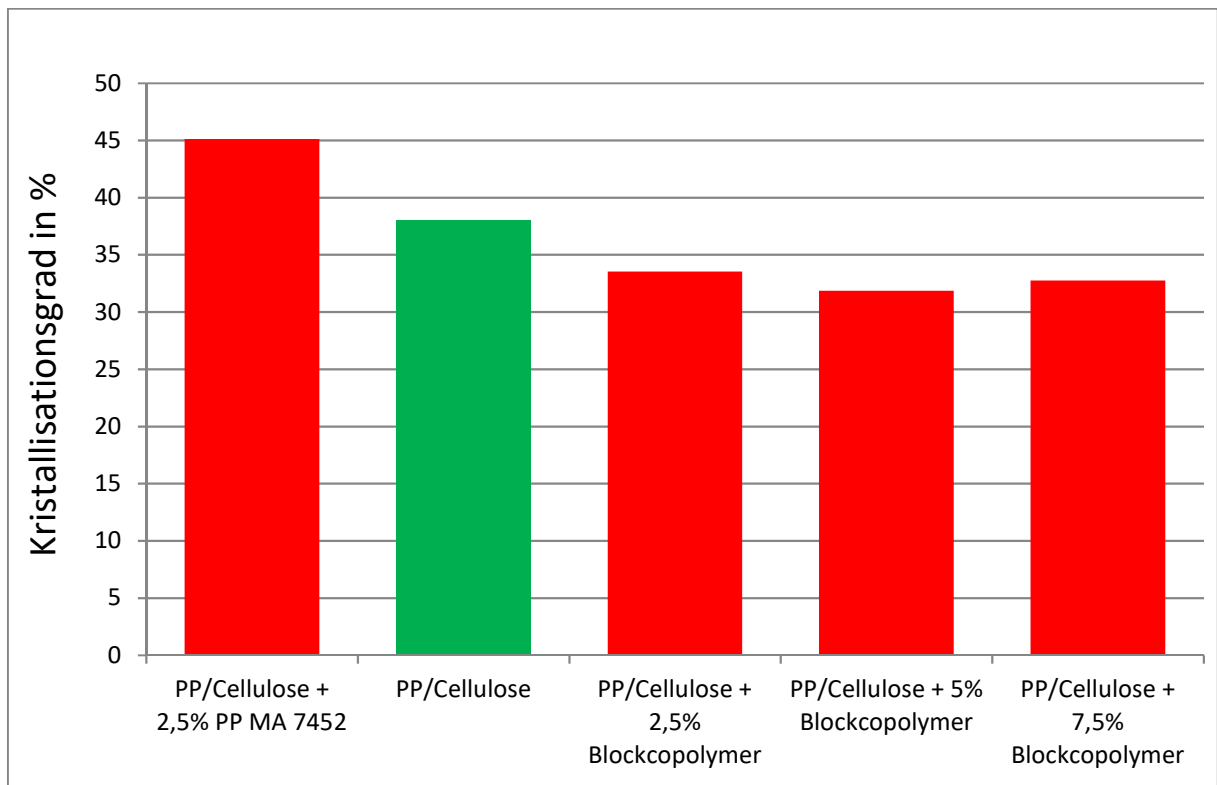


Abb. 84: Der maximal mögliche Kristallisationsgrad der Polyolefin-Matrix in % (im Falle des Komposits ohne Haftvermittler handelt es sich hier um den tatsächlichen Wert).

Ebenso zeigt Abb. 84, dass der kommerzielle Haftvermittler eine wesentliche Erhöhung der Kristallinität des Polypropylens zur Folge hat. Bereits bei den vorangegangenen Zug-Dehnungs-Experimenten wurde eine Erhöhung der Steifigkeit nach der Zugabe dieses Haftvermittlers beobachtet. Diese ist eine direkte Folge des höheren Kristallisationsgrades. Das maleinierte Polypropylen ist zum einen in der Lage mit dem Polypropylen der Matrix zu kristallisieren, zum anderen könnte es die Kristallisation des Polypropylens nukleieren und somit die beobachtete Kristallisationserhöhung

erklären. Eine weitere mögliche Erklärung wäre ein direkter Beitrag zu ΔH_f durch die Kristallisation des kommerziellen Haftvermittlers.

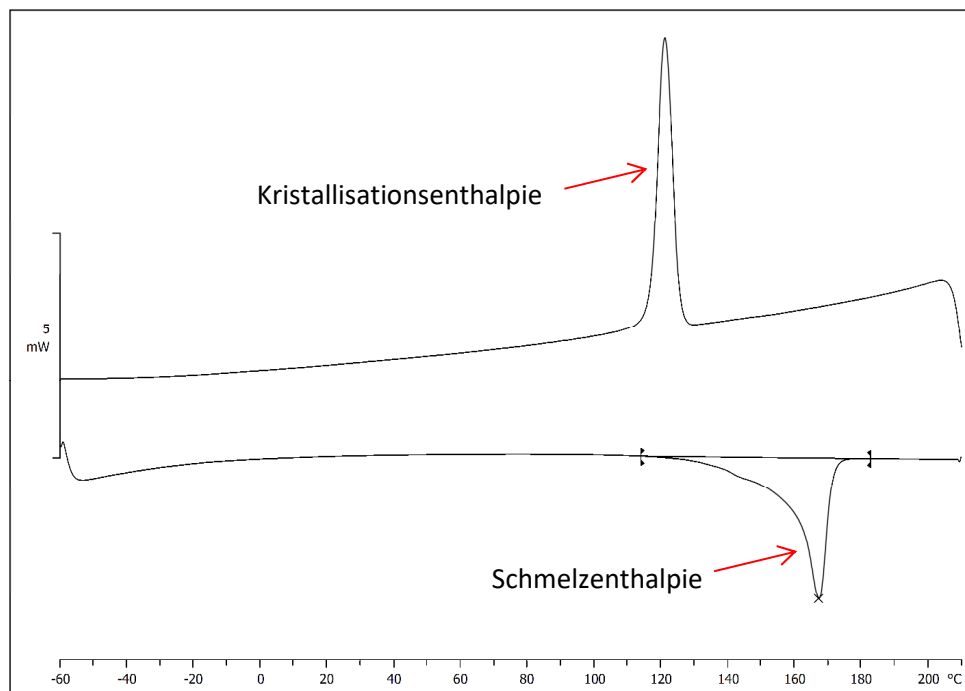


Abb. 85: Beispielhafte DSC-Kurve eines Polypropylen-/Cellulosekomposits.

Zusammenfassend bestätigen die DSC-Messungen, dass wie vermutet, die Ursache für das Herabsetzen der mechanischen Eigenschaften in der Erniedrigung der Kristallinität der Polyolefinmatrix der Composite begründet liegt. Ebenso konnten sie zeigen, dass der kommerzielle Haftvermittler einen gegenteiligen Einfluss auf die Kristallinität aufweist, was wohl mit zu den positiven mechanischen Eigenschaften der mit ihm versetzten Composite beiträgt.

3.6.6. Polyolefin-b-Methacrylsäure als Haftvermittler

Die Umwandlung des Poly-*tert*-Butylmethacrylat-Blocks in das korrelierende Anhydrid erwies sich aus oben genannten Gründen als nicht zielführend. Nichtsdestotrotz hatte der grundsätzliche Ansatz, die Blockcopolymere in eine Form zu überführen, aus der die Anbindung an die Naturfasern schneller und einfacher von statten geht, noch immer seine Richtigkeit. Das Anhydrid, das Endprodukt des Zerfalls von Poly-*tert*-Butylmethacrylat, war in der für die Haftvermittlung benötigten, unvernetzten Form nicht zugänglich. Das Zwischenprodukt des Zerfalls, die Polymethacrylsäure hingegen schon. Ebenso wie das Anhydrid des Poly-*tert*-Butylmethacrylat bringt der Einsatz der Polymethacrylsäure, im Vergleich zu den hydrierten Blockcopolymeren zwei entscheidende Vorteile mit sich: Zum einen muss das Isobuten nicht während der Verarbeitung der Composite abgespalten werden, weshalb sich die benötigte Reaktionszeit verkürzt. Außerdem kann das austretende Isobuten die Composite nicht mehr

aufblähen. Des Weiteren bedarf die Abspaltung des Wassers und die damit verbundene Umwandlung zum Anhydrid, dem eigentlichen Haftvermittler, einer wesentlich niedrigeren Reaktionstemperatur als die Isobutenabspaltung^[143]. Da die niedrige Verarbeitungstemperatur und die kurze Verarbeitungszeit der naturfaserhaltigen Komposite wie beschrieben als problematisch für die Direktzugabe der hydrierten, nicht hydrolysierten Blockcopolymere ausgemacht wurde, erschien der Einsatz der Polyolefin-b-Methacrylsäure als eine vielversprechende Alternative. Die Anbindung der Blockcopolymere an die Naturfasern könnte bereits bei den Verarbeitungstemperaturen und -zeiten stattfinden, die aufgrund der Empfindlichkeit der Fasern nicht überschritten werden können.

Wie in den Voruntersuchungen gezeigt, lassen sich die hydrierten Blockcopolymere sowohl auf saurem als auch auf basischem Wege in ihre Methacrylsäure-Form überführen. Sowohl im $^1\text{H-NMR}$ (Abb. 57) als auch mit Hilfe der IR-Spektroskopie (Abb. 86) kann die Entstehung der Methacrylsäure aus dem *tert*-Butylmethacrylat beobachtet und nachvollzogen werden. Die Blockcopolymere wurden in THF gelöst und mit konzentrierter Kalilauge versetzt. Nach 18h Kochen unter Rückfluss wurden sie in Methanol ausgefällt und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet. Die so erhaltenen Polyolefin-b-Methacrylsäure-Blockcopolymere wurden anschließend mit Polypropylen und Weichholz zu Kompositen verarbeitet. In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Weichholz bzw. Cellulose vor dem Compoundieren mit den Blockcopolymeren imprägniert. Dies geschah, indem die Polyolefin-b-Methacrylsäure-Blockcopolymere zunächst in THF gelöst wurden. Danach wurde Weichholz bzw. Cellulose zu der Lösung gegeben und für 1h gerührt. Das Ganze wurde anschließend am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die so erhaltenen Naturfasern wurden zusammen mit Polypropylen compoundiert. Aus den Kompositen wurden Probekörper gefertigt und untersucht.

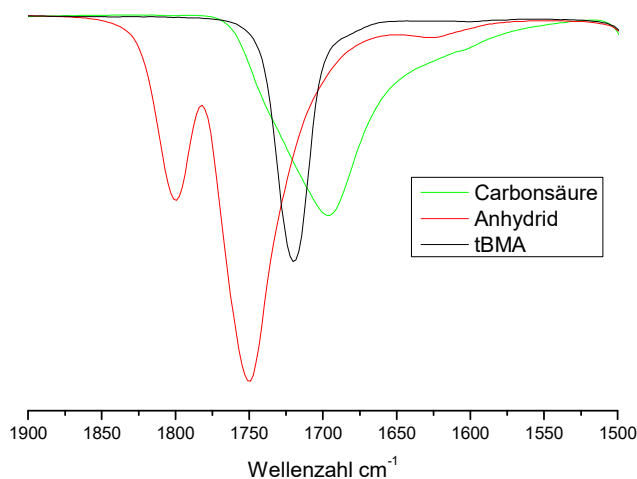


Abb. 86: Vergleich der Carbonylbanden von dem *tert*-Butylester, der Carbonsäure und dem Anhydrid.

Versuch	Haftvermittler	Verwendete Naturfaser	Anteil des Haftvermittlers bezogen auf Faser (Gew.-%)	Temperatur (°C)
	-	Cellulose	-	190
	307H	Cellulose	6	190
	307S	Cellulose	6	190
	307S, imprägniert	Cellulose	6	190
	PP MA 7452	Cellulose	6	190
	-	Weichholz	-	190
	315S	Weichholz	6	190
	PP MA 7452	Weichholz	6	190

Tab. 8: Komposite aus Polypropylen Weichholz (60 Gew.-%) mit Polyolefin-b-tert-Butylmethacrylat, Polyolefin-b-Methacrylsäure oder PP MA 7452 als Haftvermittler (mit H als Index für hydrierte und S für hydrolysierte Blockcopolymere).

Um sich zunächst einen Überblick über die Anbindung der Blockcopolymere an die Weichholzfasern zu verschaffen, wurden die Probekörper mit Hilfe der Wasserquellung untersucht. Um alle Einflüsse außer der Verarbeitungsmethode auszuschließen, kam nur das Blockcopolymer 307 zum Einsatz, welches jeweils unterschiedlich vorbehandelt wurde. Die Probekörper wurden in Wasser gelegt und für 24 h auf 95 °C erhitzt. Der Quellungsgrad wurde anschließend gravimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse der Wasserquellung sind in Abb. 87 dargestellt.

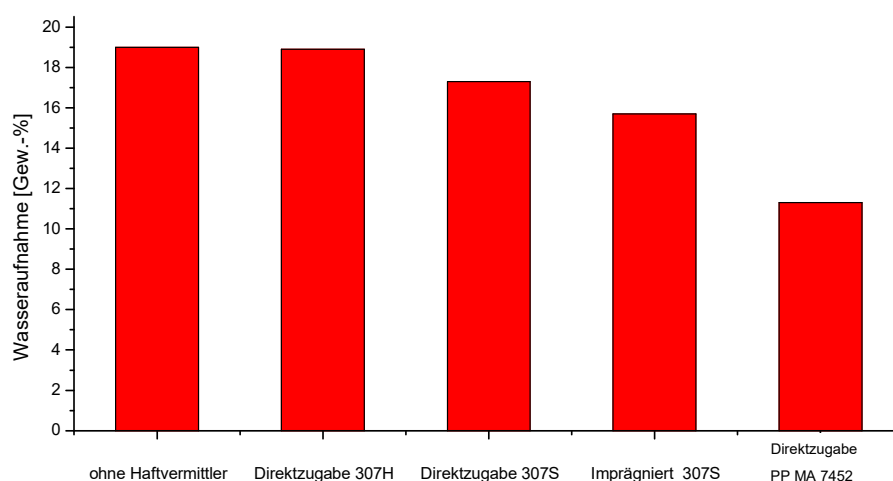


Abb. 87: Wasseraufnahme von Kompositen ohne Haftvermittler mit unterschiedlich vorbehandelten Blockcopolymeren und PP MA 7452 nach 24h in Wasser bei 95 °C.

Wie erwartet zeigt das direkt zugegebene 307H keinen Einfluss auf die Quellungseigenschaften der Komposite, ein Verhalten, das bereits bei vorhergehenden Untersuchungen beobachtet werden konnte. Anders sieht es bei Kompositen mit Polyolefin-b-Methacrylsäure aus. Hier nimmt die Wasseraufnahme erkennbar ab. Noch größer ist dieser Effekt bei der vorherigen Imprägnierung der Naturfasern mit den hydrolysierten Blockcopolymeren. Die mit dem kommerziellen Haftvermittler versetzten Komposite zeigen noch immer die geringste Neigung zur Wasseraufnahme.

Die Wasserquellung zeigt deutlich, dass der Polymethacrylsäure-Block in der Lage ist eine Anknüpfung an die Naturfasern zu bewerkstelligen. Da der Quellungsgrad der Komposite mit der Anzahl der freien Alkoholfunktionen an den Naturfasern korrelieren sollte – zum einen sorgen die Alkoholfunktionen für den hydrophilen Charakter der Naturfasern, zum anderen sind sie die einzigen, die von den Haftvermittlern beeinflusst werden – ist seine Erniedrigung gleichbedeutend mit dem Wegfall dieser Gruppen. Dieser Wegfall wiederum ist nur durch eine Reaktion mit den Haftvermittlern zu erreichen. Die Anknüpfung der Blockcopolymere an die Naturfasern findet also statt, allerdings vermutlich noch nicht vollständig, da aufgrund der Molekülgeometrie der Blockcopolymere ein weitaus größerer Effekt als bei dem kommerziellen Haftvermittler zu erwarten wäre. Im Vergleich zu dem kommerziellen Haftvermittler wird deutlich, dass noch immer freie Alkoholfunktionen vorhanden sind, die als potentielle Anknüpfungsstellen fungieren können.

Die Zug-Dehnungs-Diagramme zeigen bei Kompositen mit den hydrolysierten Blockcopolymeren eine leichte Abnahme des E-Moduls während die Zugfestigkeit etwa gleich bleibt und die Dehnung bei Zugfestigkeit etwas erhöht wird. Selbst Komposite aus Fasern, die mit Polyolefin-b-Methacrylsäure imprägniert wurden, zeigen keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Aus ihren Probekörpern gewonnene Zug-Dehnungs-Diagramme in Abb. 88 sind beispielhaft für alle Polyolefin-b-Methacrylsäurehaltigen Komposite.

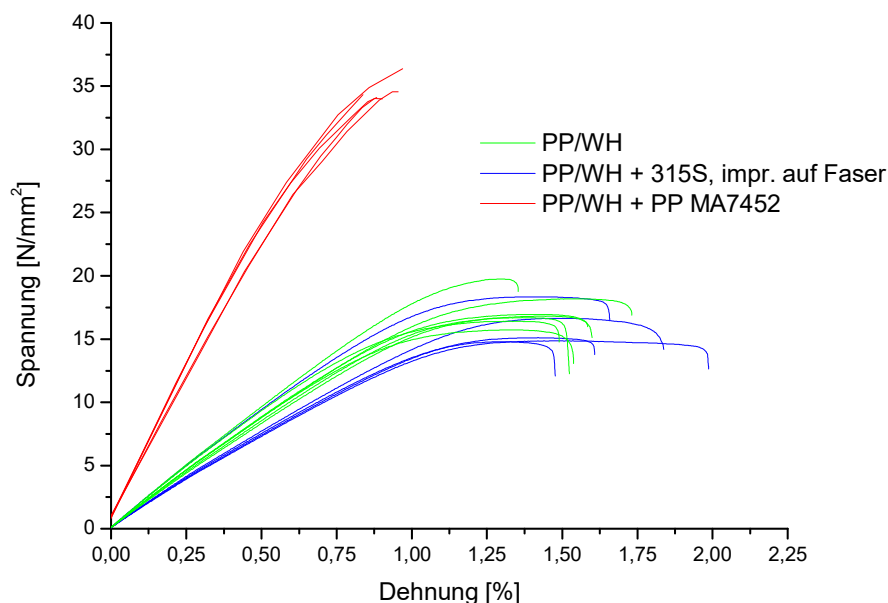


Abb. 88: Zug-Dehnungs-Diagramme von PP-/Weichholzkompositen mit und ohne Polyolefin-b-Methacrylsäure als Haftvermittler bzw. PE MA 4351 (jeweils 6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.

Der bei den Quellversuchen beobachtete Trend spiegelt sich in den Zug-Dehnungs-Diagrammen nicht wieder. Obwohl man eine, wenn auch geringe Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erwarten würde, ist dies hier nicht der Fall. Die Ursache hierfür ist vermutlich wieder die Störung der Kristallisation der Polyolefinmatrix durch die Blockcopolymere, sie überlagert auch hier die zu erwartenden positiven Effekte.

Es stellt sich wieder die Frage, warum die Anbindung der Blockcopolymere an die Naturfasern nicht wie gewünscht von statten geht. Eine mögliche Erklärung könnte die bereits beschriebene Mizellenbildung liefern. Betrachtet man die Abb. 87, so zeigt vor allem die Imprägnierung der Fasern mit den Blockcopolymeren eine eindeutige Verbesserung des Quellungsverhaltens und somit auch eine bessere Absättigung der Alkoholfunktionen, welche wiederum mit einer verbesserten Anbindung der Polymere an die Fasern korrelieren sollte. Da der Prozess der Imprägnierung bei relativ niedrigen Temperaturen verläuft, können chemische Verknüpfungen zwischen Faser und Blockcopolymer nahezu vollständig ausgeschlossen werden. Somit sollte die verbesserte Performance lediglich in der Präorientierung der polaren Blöcke zu den ebenfalls polaren Naturfasern beruhen. Bei einer hinreichend großen Verdünnung, in einem gut solvatisierenden Lösungsmittel liegen die Blockcopolymere im Idealfall einzeln vor, die kritische Mizellenbildungskonzentration ist noch nicht erreicht. Dieser ideale Verdünnungsgrad wird in den Imprägnierexperimenten sicherlich nicht erreicht, aber die Verdünnung ist vermutlich hinreichend groß, um die Mizellen so weit aufzubrechen, dass die freien Blockcopolymere für die Präorientierung zur Verfügung stehen. Würden die Blockcopolymere auch beim Compoundieren in der geschmolzenen Polyolefinmatrix in ihrer freien Form vorliegen, sollte kein großer Unterschied zu den imprägnierten Fasern beobachtet werden. Durch die starke Durchmischung sollte es recht schnell zu einem Kontakt zwischen Haftvermittler und Naturfaser kommen und die Verknüpfungsreaktion könnte ablaufen. Im Falle des kommerziellen Haftvermittlers, welcher aufgrund der Molekulararchitektur nicht in der Lage ist, Micellen auszubilden, reicht die Verarbeitungszeit jedenfalls vollkommen aus, wobei natürlich nicht vergessen werden darf, dass er über wesentlich reaktivere Anhydridgruppen verfügt. Wenn die Blockcopolymere beim Compoundieren erst in einer micellaren Form vorliegen, können sie kaum noch aufgebrochen und dispergiert werden. Die Umwandlung der Polymethacrylsäure in das Anhydrid macht es unmöglich, da durch die hohe lokale Konzentration der Polymethacrylsäure intermolekulare Reaktionen ablaufen, die die Blockcopolymere zu Aggregaten vernetzen, ähnlich wie es bereits bei thermisch behandelten Blockcopolymeren beobachtet wurde. Einen Beweis für das Vorhandensein von Mizellen liefern für gewöhnlich Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskop, da aber vorangegangene Untersuchungen bereits gezeigt haben, dass die Probenpräparation keine eindeutigen Befunde auf Grund der schlechten Vergrößerung zulässt, wurde darauf verzichtet. Zumindestens konnten die Voruntersuchungen einige Hinweise auf das Vorhandensein von Micellen geben.

Die Unterschiede zwischen imprägnierten und nicht imprägnierten Naturfasern deuten sehr stark auf ein Vorhandensein von Micellen hin. Sie zeigen auch gleichzeitig, dass die Imprägnierung zwar einen Schritt in die gewünschte Richtung darstellt, jedoch noch nicht weit genug geht. Die Kombination aus der Formung der Micellen und der intramolekularen Anhydridbildung verhindern einen erfolgreichen Einsatz der Blockcopolymeren. Da die einfache Präorientierung mittels Imprägnierung noch nicht weit genug geht, ist der nächste logische Schritt eine chemische Anbindung der *t*-BMA-Blöcke an die Naturfasern. Damit würde das Problem der intramolekularen Anhydridbildung vollständig wegfallen und die Micellen könnten mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittels und einer hinreichenden Reaktionszeit, wie bereits bei der Imprägnierung, aufgebrochen werden.

3.6.7. Polyolefin-b-*tert*-Butylmethacrylat aufgepfropft auf Naturfasern

Basenkatalysierte Umesterung

Die bisherigen Untersuchungen deuteten darauf hin, dass die gewünschte Verknüpfung der Blockcopolymere mit den Naturfasern noch nicht bzw. nur bedingt beim Imprägnieren erreicht wurde. Somit bestand der nächste logische Schritt darin, die Blockcopolymere direkt auf die Naturfasern aufzupfropfen. Die so vorbehandelten Fasern könnten dann, äquivalent zu den Imprägnierungsversuchen, mit den Polyolefinen compoundingiert werden.

Um die Blockcopolymere auf die Naturfasern zu pfropfen, wurde zunächst der Weg der basenkatalysierten Umesterung gewählt. Da die Naturfasern recht empfindlich sind – in Bezug auf starke Säuren und Basen – wurde mit Pyridin als schwach basischem Katalysator gearbeitet. Die hydrierten, nicht hydrolysierten Blockcopolymere wurden in Toluol bei 80 °C gelöst. Anschließend wurde Cellulose hinzugegeben und das Gemisch wurde mit Pyridin versetzt. Das Gemisch wurde 3h bei 100 °C in einer Destillationsapparatur gerührt und anschließend wurden das Lösemittel, das Pyridin und das entstandene *tert*-Butanol bei 130 °C abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 80 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend zu Kompositen verarbeitet (Tab. 9). Aus den Kompositen wurden Probekörper gefertigt und untersucht. In den Abb. 88 und Abb. 89 sind die Zug-Dehnungs-Diagramme der Probekörper aufgetragen.

Versuch	Haftvermittler	Polyolefin	Anteil des Haftvermittlers bezogen auf Faser (Gew.-%)	Temperatur (°C)
	-	Polypropylen	-	190
	325	Polypropylen	6	190
	327	Polypropylen	6	190
	327	Polypropylen	10	190
	327	Polypropylen	15	190
	329	Polypropylen	6	190
	PP MA 7452	Polypropylen	6	190

Tab. 9: Komposite aus Polypropylen und mit auf Cellulose basisch aufgepfropften Blockcopolymeren bzw. mit kommerziellem Haftvermittler, welcher direkt zugegeben wurde.

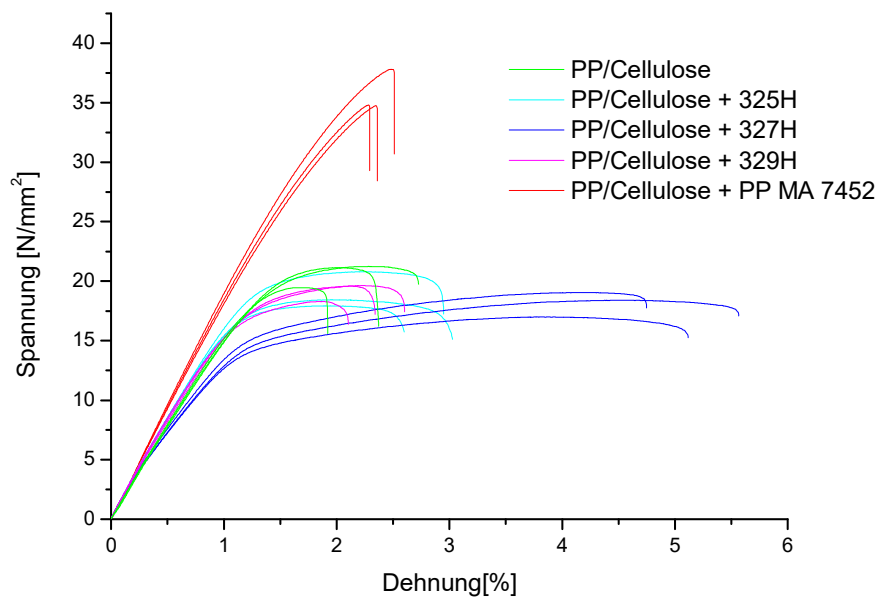


Abb. 89: Zug-Dehnungs-Diagramme von PP-/Cellulosekompositen mit und ohne Polyolefin-*b-tert*-Butylmethacrylat (basisch aufgepfropft auf die Cellulose) bzw. PP MA 7452 (jeweils 6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.

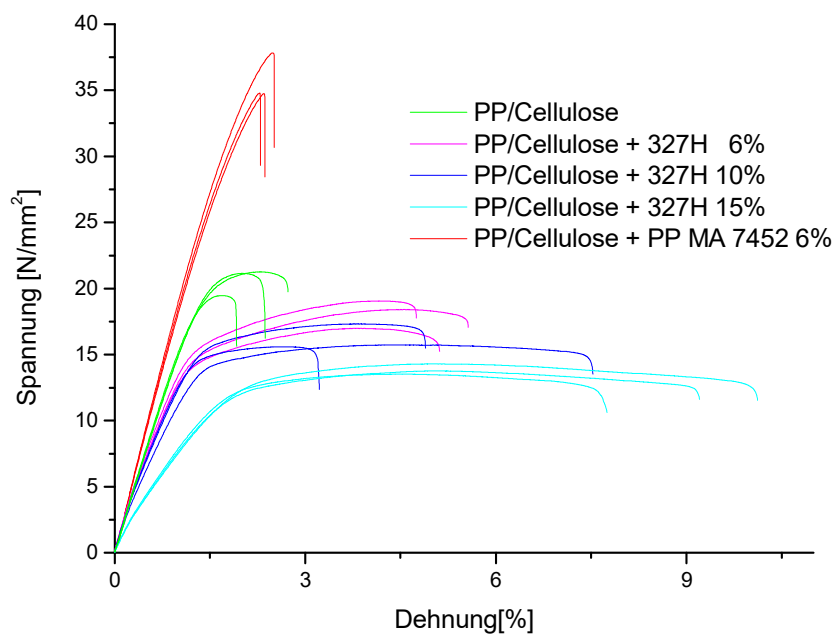


Abb. 90: Zug-Dehnungs-Diagramme von PP-/Cellulosekompositen mit und ohne Polyolefin-*b-tert*-Butylmethacrylat (basisch aufgepfropft auf die Cellulose) in variablen Anteilen bzw. PP MA 7452 (6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.

In den polypropylenhaltigen Kompositen bewirkt das basische Aufpfropfen der Blockcopolymere eine leichte Erniedrigung des E-Moduls, verbunden mit einer etwa gleichbleibenden Zugfestigkeit und einer

teilweise erhöhten Dehnung bei Zugfestigkeit in Abhängigkeit von dem eingesetzten Blockcopolymer (Abb. 89). Der Unterschied zwischen den eingesetzten Blockcopolymeren liegt zum einen im Anteil des Poly-*t*-BMA, in 327H (3,7 mol-%) und 329H (3,7 mol-%) ist er fast viermal höher als im 325H (0,9 mol-%) – was aber keinen Einfluss auf das mechanische Verhalten zu haben scheint. Zum anderen hat 327H (209,8 kg/mol) ein wesentlich geringeres Molekulargewicht und somit auch wesentlich kürzere Ketten als 325H (556,2 kg/mol) und 329H (699,5 kg/mol). Da 307H das geringste Molekulargewicht hat, ist die Anzahl der Polymerketten bei gleichem Massenanteil höher als bei den beiden anderen Blockcopolymeren. Dies könnte die höchste Dehnung bis zur Zugfestigkeit erklären.

Eine Erhöhung der Haftvermittlerkonzentration – hier wurde 327H in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt – bewirkt ein weiteres Absinken des E-Moduls, auch die Zugfestigkeit nimmt ab. Die Dehnung bis zur Zugfestigkeit nimmt hingegen stark zu (Abb. 90). Hier sind natürlich noch mehr Blockcopolymerketten enthalten, das Verhalten ist also nachvollziehbar.

Versuche zur Extraktion der Polyolefinmatrix

Die Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften ähneln sehr stark denen von den direkt zugegebenen Blockcopolymeren, bei denen eben die schlechte Anbindung an die Fasern für das mechanische Verhalten verantwortlich war. Um das Problem der Anbindung der Blockcopolymere an die Naturfasern zu klären, wurde zunächst ein Extraktionsexperiment durchgeführt. In einem Soxlet-Extraktor wurde granuliertes Komposit mit getrocknetem Xylol bei 150 °C, 24h lang extrahiert. Das Ganze erfolgte unter einer Stickstoffatmosphäre, um einen Wasserausschluss zu gewährleisten und um die evtl. vorhandenen Ester nicht zu hydrolysieren. Anschließend wurde die in der Extraktionshülse verbliebene Cellulose bei 80 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und mittels FTIR untersucht (Abb. 91). Die Extraktionslösung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und in Methanol gegeben. Das auf diese Weise ausgefällte Polymer wurde ebenfalls bei 80 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und mittels Hochtemperatur-GPC vermessen (Abb. 92).

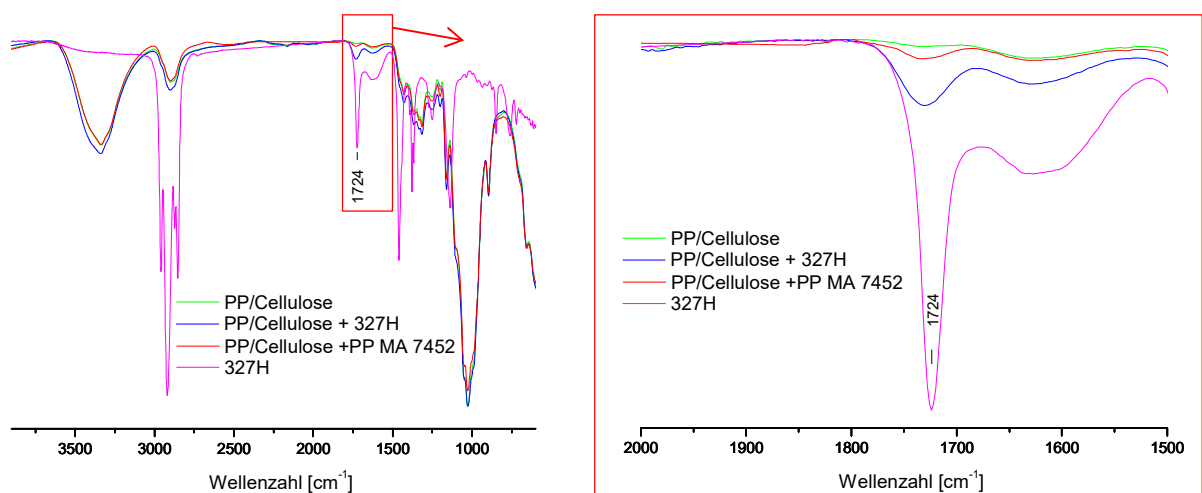


Abb. 91: Infrarotspektren vom Rückstand verschieden behandelter Komposite in der Soxlet-Hülse nach 24h Extraktion mit Xylol. Als Vergleich ist ebenso ein Spektrum eines hydrierten Blockcopolymers abgebildet.

Die Infrarotmessungen sollten zeigen, ob nach dem Extraktionsvorgang noch Haftvermittler an den Cellulosefasern nachgewiesen werden konnten. Unter den Extraktionsbedingungen sollten sowohl die Polyolefinmatrix als auch die nichtgebundenen Haftvermittler von den Naturfasern entfernt werden. Lediglich chemisch gebundene Polymere würden so an den Fasern verbleiben. Zur Quantifizierung wurde die Carbonylbande bei 1724 cm^{-1} herangezogen. Wie am Vergleichsspektrum des hydrierten Blockcopolymers zu erkennen ist, ist an dieser Stelle ein deutliches Signal zu erwarten, falls sich Haftvermittler in der Probe befinden. Wie bereits durch die Ergebnisse der Zugdehnungsversuche erwartet, fällt das Carbonylsignal, des mit 327H behandelten Komposits recht klein aus. Beachtet man aber, dass es sich um ein Gemisch mit einem hohen Anteil an Cellulose handelt, relativieren sich jedoch die Bandengrößenverhältnisse zum reinen Blockcopolymer. Leider ist auch an dieser Stelle keine quantitative Auswertung auf Grund von Bandenüberlappung möglich. Überraschenderweise zeigen die Komposite mit PP MA 7452 eine noch kleinere Bande, was für eine noch schwächere Anbindung als bei den umgeesterten Blockcopolymeren sprechen würde. Für diese Beobachtung gibt es zwei mögliche Erklärungen. Zum einen kann es während des Extrahiervorgangs zu einer Esterhydrolyse kommen. Zwar wurde mit trockenem Lösemittel, ausgeheizten Apparaturen und einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet, dennoch können die Komposite aufgrund des hygroskopischen Verhaltes der Cellulose Wasser mit in das System bringen und so bei den während der Extraktion herrschenden Temperaturen zu einer Esterhydrolyse führen, wodurch im Anschluss die Haftvermittler von der Faser entfernt werden. Mildere Reaktionsbedingungen sind aufgrund des schlechten Lösungsverhaltens der Polyolefine nicht möglich. Eine zweite Erklärung wäre die Annahme, dass die kommerziellen Haftvermittler nur bedingt chemische Bindungen zu den Naturfasern ausbilden. Sie wurden nicht wie die Blockcopolymere aufgepfropft, die chemische Verbindung sollte während der Verarbeitung entstehen. Es ist möglich, dass die beobachteten Effekte teilweise lediglich auf physikalischen Wechselwirkungen, verbunden mit Pfropfcopolymeren-Architektur der Polymere, beruhen. Dies würde erklären, warum die Haftvermittler größtenteils von den Fasern gewaschen werden können. Allerdings steht diese Möglichkeit im Widerspruch zu den Quellversuchen, diese weisen eindeutig auf eine chemische Bindung des kommerziellen Haftvermittlers hin, womit das beobachtete Verhalten vermutlich auf die zu effiziente Extraktion zurückzuführen ist.

Kombiniert man nun die Ergebnisse aus den vorangegangenen Quellungsuntersuchungen mit denen aus den Extraktionsversuchen, so spricht einiges dafür, dass zu mindestens ein Teil der Blockcopolymere chemisch an die Naturfasern angebunden werden konnte. Damit stellt sich die Frage, warum keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Komposite erzielt werden konnte? Darauf gibt es zwei mögliche Antworten. 1. Die mechanische Anbindung des hydrierten 1,3-Polybutadiens an die Polypropylenmatrix ist zu schlecht, die Blockcopolymere können ohne größeren Kraftaufwand herausgezogen werden. 2. Das Blockcopolymere wurde im Verarbeitungsprozess zerstört bzw. in zwei Teile zerrissen. Von Interesse war somit nicht nur die Frage, ob die Haftvermittler von den Fasern gelöst werden können, sondern auch die nach ihrem Zustand. Die Haftvermittler sind während der Verarbeitung nicht nur hohen thermischen, sondern auch starken, mechanischen Belastungen ausgesetzt. Diese können die eingesetzten Polymere beschädigen, sie brechen oder gar abbauen. Vor allem bei Blockcopolymeren, bei denen das Wechselspiel der beiden Blöcke zu einander für die Funktion als Haftvermittler entscheidend ist wäre so ein Bruch fatal. Da es nicht möglich ist die Haftvermittler von der Polymermatrix zu trennen, wurde eine Hochtemperatur-GPC Messung der mittels Soxhletextraktion herausgelösten Polymere durchgeführt (Abb. 92). Diese Polymere setzen sich aus dem eingesetzten Polyolefin und den nicht an die Cellulose gebundenen Haftvermittlern zusammen.

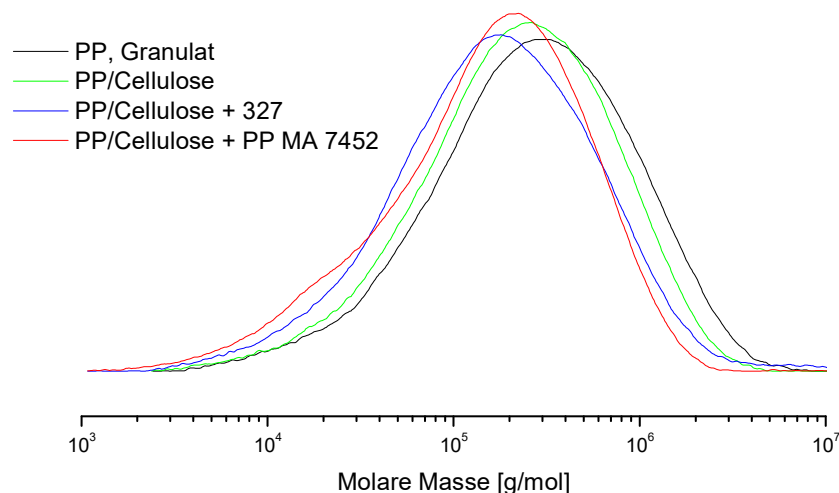


Abb. 92: GPC-Kurven der bei der Extraktion herausgelösten Polymere und des eingesetzten Polypropylens als Vergleich.

Betrachtet man die GPC-Kurven der einzelnen Proben, so fällt vor allem die Molmassenabnahme im Vergleich zu dem unverarbeiteten Polypropylen auf. Diese Abnahme fällt im Fall des Komposits ohne Haftvermittlerzugabe am geringsten aus, der hier beobachtete Effekt kann nur aus dem Abbau des Polypropylens während der Verarbeitung oder der Extraktion resultieren. Anders sieht es bei den Kompositen mit eingesetztem Haftvermittler aus. Hier nimmt die molare Masse ab, der Kurvenverlauf bleibt aber nahezu unverändert. Lediglich bei den Kompositen mit dem kommerziellen Haftvermittler tritt eine kleine Schulter bei ca. 10^4 g/mol auf.

Die Form der GPC-Kurven verändert sich nicht, mit Ausnahme der Komposite mit dem kommerziellen Haftvermittler, aber ihre Lage wird verschoben. Dies kann mehrere Ursachen haben: eine niedermolekulare Fraktion von abgelösten Haftvermittlern, Blockcopolymerfragmente oder gar eine Veränderung des hydrodynamischen Volumens auf Grund des Haftvermittlers. Zudem muss bedacht werden, dass der Anteil des Haftvermittlers recht klein ist, und mögliche Effekte durchaus von dem Signal des Polypropylens überdeckt werden können. Es macht an dieser Stelle aber auch keinen Sinn, die Konzentration der Blockcopolymere wesentlich zu erhöhen, da es sonst bei der Verarbeitung zu den bereits beobachteten Vernetzungsreaktionen führen würde. Eine genaue Aussage lässt sich an Hand dieser Messungen nicht treffen.

Da die Extraktionsexperimente keine eindeutigen Aussagen erbracht haben, wurde in einem Experiment das Aufpfropfen der Blockcopolymere an die Naturfasern nachgestellt. Das größte Problem bei der Charakterisierung stellten die Naturfasern dar, also wurden sie durch Cyclohexanol ersetzt, welches möglichst nahe an die Alkoholfunktionen der Naturfasern kommt, um so prüfen zu können, ob oder wie gut eine Umesterung unter den gewählten Bedingungen abläuft. Um das Problem der schlechten Löslichkeit der Polyolefine zu umgehen, wurde mit reinem Poly-*tert*-Butylmethacrylat gearbeitet. Das Poly-*t*-BMA wurde in einem Gemisch aus Toluol und Cyclohexanol (70:30) bei 80 °C gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit Pyridin bzw. KOH versetzt. Das Ganze wurde 3h bei 100 °C

in einer Destillationsapparatur gerührt und anschließend wurden das Lösemittel und das entstandene tert-Butanol bei 170 °C abdestilliert. Der Rückstand wurde mit THF aufgenommen und in einem Wasser-/Methanolgemisch gefällt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Das so erhaltene Polymer wurde abfiltriert und bei 80 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur Charakterisierung wurden ^1H -NMR (Abb. 93) und FTIR-Spektren (Abb. 94) aufgenommen.

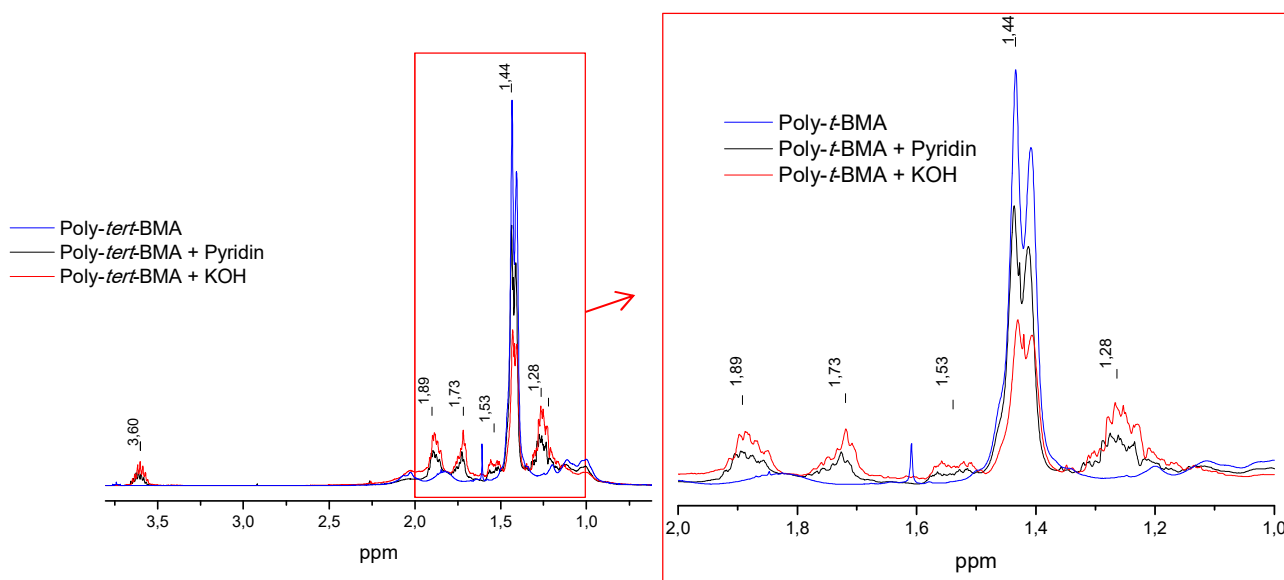


Abb. 93: ^1H -NMR-Spektren von Poly-*t*-BMA unbehandelt und umgeestert mit Cyclohexanol (mithilfe von KOH bzw. Pyridin).

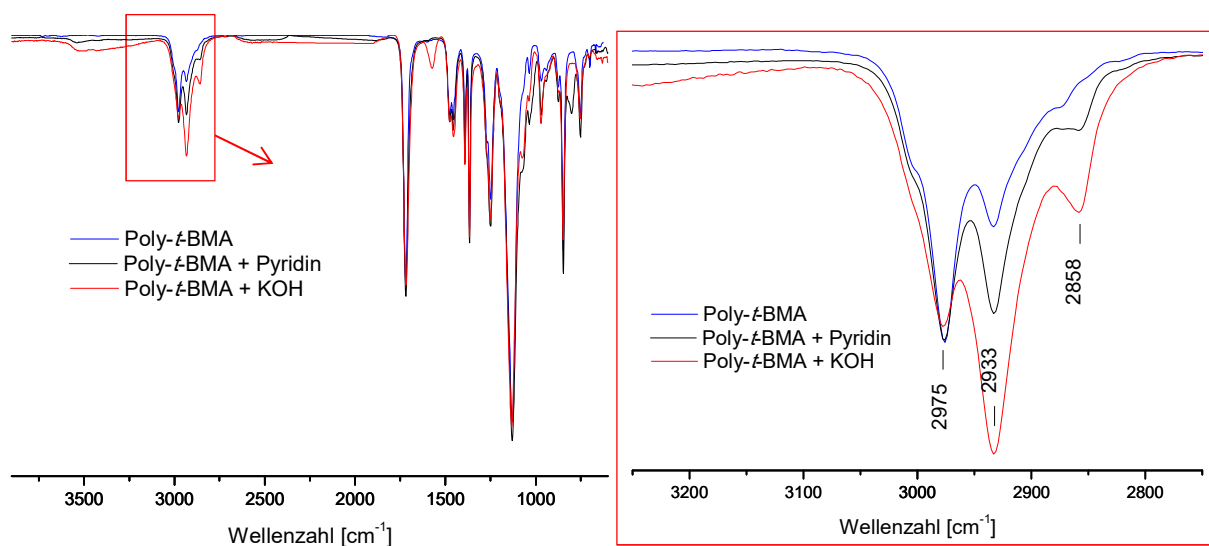


Abb. 94: FTIR-Spektren von *t*-BMA unbehandelt und umgeestert mit Cyclohexanol (mithilfe von KOH bzw. Pyridin).

Im ^1H -NMR-Spektrum ist zum einen das Signal der *tert*-Butylgruppe bei 1,44 ppm von Interesse. Seine Intensitätsabnahme korreliert mit der Umesterungsreaktion, da die *tert*-Butyl-Gruppe durch eine Cyclohexylgruppe substituiert wird. Gleichzeitig nehmen bei einer erfolgreichen Umesterung die Signale, die der Cyclohexylgruppe zugeordnet werden können, zu (3,60 ppm, 1,89 ppm, 1,73 ppm, 1,53 ppm und 1,28 ppm). In den Infrarotspektren sind die Signale bei 2858 cm^{-1} und 2933 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{H}$) als Indikatoren für eine gelungene Umesterung geeignet. Sie können eindeutig der Cyclohexylgruppe zugeordnet werden.

Sowohl die ^1H -NMR als auch die FTIR zeigen, dass die Umesterungsreaktion mit Pyridin nur zu einem geringen Teil abläuft. Wird statt des Pyridins KOH als Base eingesetzt, schreitet die Umesterung weiter voran, allerdings ist sie noch immer nicht vollständig. Bei diesem Experiment ist der Alkohol in einem großen Überschuss vorhanden und es handelt sich dazu auch noch um ein kleines, bewegliches Molekül. Trotzdem verläuft die polymeranaloge Umsetzung nicht vollständig. Überträgt man dieses Modell auf die Cellulose, welche sterisch wesentlich anspruchsvoller ist, wird deutlich, dass die Umesterung vermutlich in geringerem Maße abläuft als beim Cyclohexanol. Dies könnte eine weitere Erklärung für die nur im geringen Maße veränderten mechanischen Eigenschaften der Komposite mit den basisch aufgepfropften Blockcopolymeren sein.

Säurekatalysierte Umesterung

Da der Weg des basischen Aufpfropfens nicht zu den gewünschten Ergebnissen führte, wurde im nächsten Schritt die Säure-katalysierte Variante der Umesterung durchgeführt. Die hydrierten Blockcopolymere wurden in Toluol bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ gelöst. Anschließend wurde Cellulose hinzugegeben und das Gemisch wurde mit Salzsäure versetzt. Das Ganze wurde 3h bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend zu Kompositen verarbeitet (

Tab. 10). Aus den Kompositen wurden Probekörper gefertigt und mechanisch untersucht.

Versuch	Haftvermittler	Anteil des Haftvermittlers bezogen auf Faser (Gew.-%)	Temperatur ($^\circ\text{C}$)
	-	-	190
	317	6	190
	318	6	190
	319	6	190
	PP MA 7452	6	190

Tab. 10: Komposite aus Polyolefin und mit auf Cellulose sauer aufgepfropften Blockcopolymeren bzw. mit kommerziellen Haftvermittlern.

In Abb. 95 sind beispielhaft Zug-Dehnungs-Diagramme verschiedener Komposite aufgeführt. Zum einen sieht man bei dem Komposit mit 317H eine signifikante Verbesserung der Zugfestigkeit. Der E-Modul und die Dehnung bis zur Zugfestigkeit bleiben dabei unverändert. Gleichzeitig bewirkt 318H kaum eine bemerkbare Veränderung der mechanischen Eigenschaften, verglichen mit dem unbehandelten Komposit. Auch der Verlauf der Kurven unterscheidet sich deutlich. Während das Komposit mit 317H ein Maximum in der Spannung aufweist, nach dem recht schnell das Materialversagen eintritt, weist das Komposit mit 318H nach dem Maximum ein langes Plateau auf, bevor es zu dem eigentlichen Bruch kommt. Diese Kurven sehen wie das klassische Beispiel für viskoelastisches Verhalten aus. Das Komposit mit 319H verhält sich recht ähnlich zu dem mit 318H.

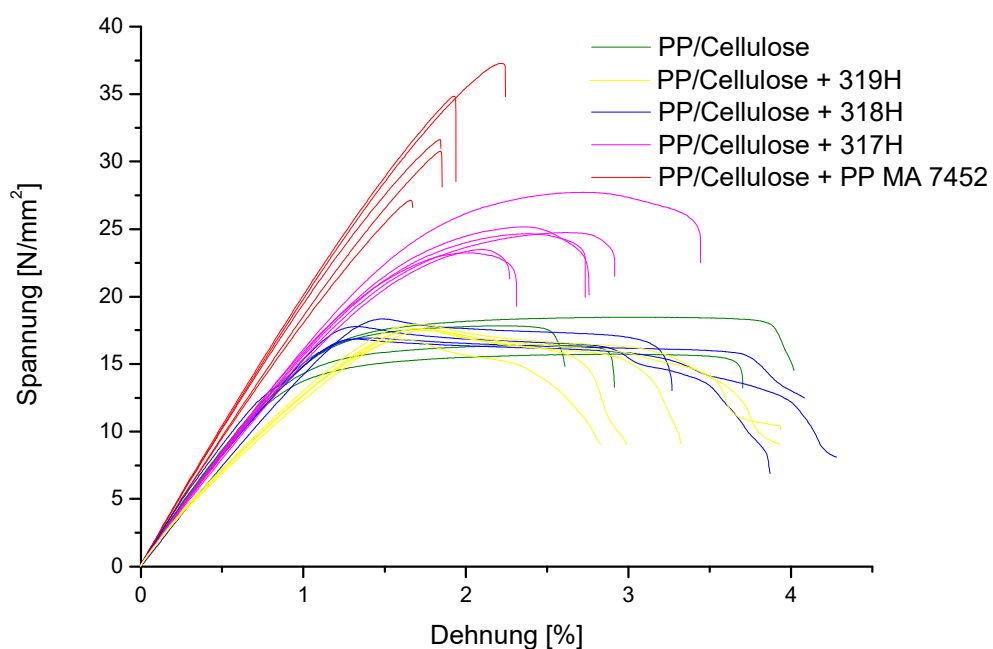


Abb. 95: Zug-Dehnungs-Diagramme von PP-/Cellulosekompositen mit und ohne Polyolefin-*b-tert*-Butylmethacrylat (sauer aufgepfropft auf die Cellulose) bzw. PP MA 7452 (jeweils 6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.

Bevor die Ergebnisse der Zugdehnung diskutiert werden, soll zunächst die Wasseraufnahme der Komposite betrachtet werden. Die Probekörper der jeweiligen Komposite wurden für 24 h in Wasser auf 95 °C erhitzt. Der Quellungsgrad wurde anschließend gravimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse der Wasserquellung sind in Abb. 96 dargestellt. Die mit den Blockcopolymeren behandelten Komposite nehmen wesentlich weniger Wasser auf als die unbehandelten. Sogar das Komposit mit dem kommerziellen Haftvermittler wird weit übertroffen. Diese Beobachtung spricht eindeutig für eine gelungene Anbindung der Blockcopolymeren an die Naturfasern. Die Alkoholfunktionen der Cellulosefasern konnten abgesättigt werden, womit die Neigung der Komposite zur Quellung herabgesetzt wurde. Wie erwartet übertrifft die quellungshemmende Wirkung der Blockcopolymeren aufgrund ihrer Struktur die der kommerziellen Haftvermittler bei Weitem.

In Anbetracht der Ergebnisse der Wasseraufnahme lassen sich nun die Zug-Dehnungs-Diagramme der einzelnen Komposite erklären. Der Unterschied zwischen den beiden Blockcopolymeren 317 und 318 liegt in ihrem Aufbau. Während 317 eine Molmasse von 43 kg/mol besitzt und zu 5,6 mol-% aus *t*BMA besteht, hat 318 eine Molmasse von 24 kg/mol und weist einen Anteil von 30,0 mol-% *t*BMA auf. Da 318 einen großen *t*BMA-Block aufweist, kann es möglicherweise fester an die Naturfasern gebunden werden, da theoretisch mehr Haltepunkte vorhanden sind. Der Polyolefin-Block hingegen ist verhältnismäßig kurz, womit das Materialversagen wahrscheinlich auf das Herausziehen der Blockcopolymeren aus der Polyolefinmatrix zurückzuführen wäre. Der Kurvenverlauf zeigt ein Spannungsmaximum, ab dem das Herausziehen beginnt. Das darauffolgende Plateau steht für das Voranschreiten dieses Vorgangs. Würde keine gute Anbindung der Blockcopolymeren an die Fasern vorliegen, könnte das Maximum vermutlich nicht beobachtet werden, womit es wiederum ein Beweis für eine gelungene Umesterung sein kann.

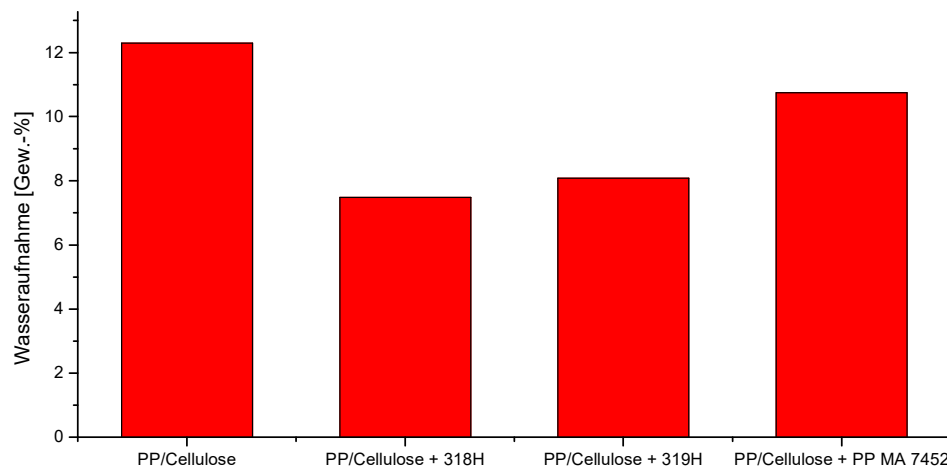


Abb. 96: Wasseraufnahme von PP-/Cellulosekompositen mit und ohne Polyolefin-*b*-*tert*-Butylmethacrylat (sauer aufgepfropft auf die Cellulose) bzw. PP MA 7452 (jeweils 6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.

Im Fall von dem Komposit mit 317 H ist der Verlauf der Zug-Dehnungs-Kurve ein anderer. Da der Polyolefin-Block wesentlich länger ist, sollte er über eine Vielzahl von Verschlaufungen besser in der Polymermatrix verankert werden. Ist dies der Fall, lässt er sich nicht mehr so leicht herausziehen. Dazu kommt, dass durch den kürzeren *t*-BMA-Block die Anhaftung an die Cellulose vermutlich nicht so stark ist, wie bei 318 H. Damit würde das Versagen nicht nur durch das Herausziehen der Polyolefin-Blöcke stattfinden, sondern auch über das Abreißen von der Faser. Die Kurve nähert sich in ihrer Form der von dem Komposit mit dem kommerziellen Haftvermittler an, bei dem das Versagen nur durch Abreißen zustande kommen sollte.

Um das Bruchverhalten noch genauer zu untersuchen, wurden REM-Aufnahmen von Bruchflächen der Probekörper aus Zug-Dehnungs-Experimenten gemacht (Abb. 97). Im Fall der Komposite mit den Blockcopolymeren sind kaum Cellulosefasern zu sehen, sondern fast ausschließlich zerfranstes Polymermaterial. Dies zeigt deutlich, dass das Materialversagen nicht direkt an der Grenzfläche der Fasern, sondern in der Polymermatrix bzw. zwischen der Polymermatrix und den Blockcopolymeren

geschieht. Die Blockcopolymere werden vermutlich herausgezogen. Anders sieht es im Fall von Kompositen mit dem kommerziellen Haftvermittler aus. Hier sind viele Fasern zu erkennen, die Bruchflächen sind verhältnismäßig glatt. Aufgrund des molekularen Aufbaus der Haftvermittler, findet das Versagen an den Grenzflächen statt, daher auch das beobachtete Bruchbild.

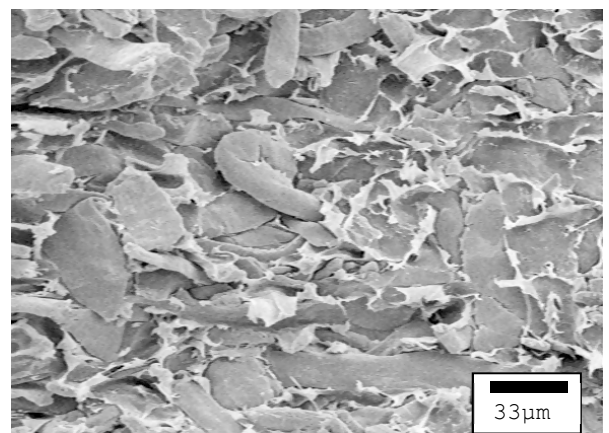
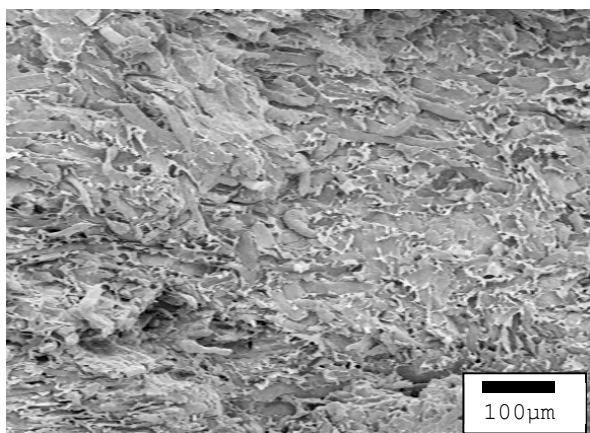
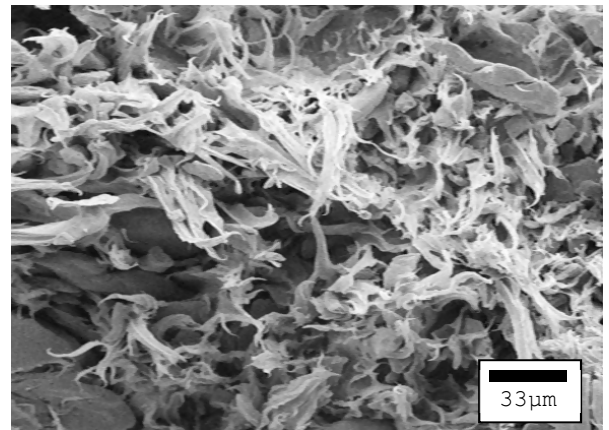
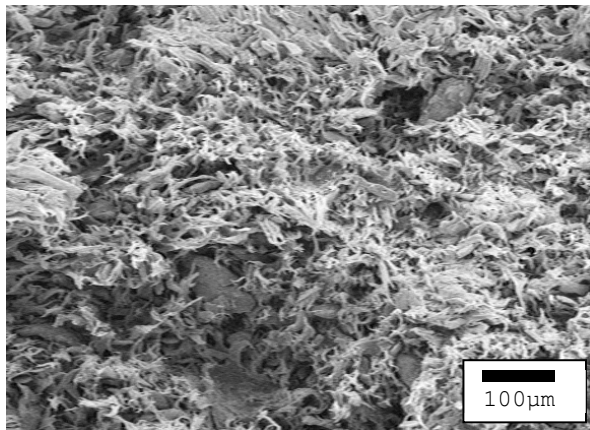


Abb. 97: REM-Aufnahmen von Bruchflächen der Probekörper aus Zug-Dehnungs-Experimenten (bei Raumtemperatur). Komposit mit Blockcopolymeren sauer aufgepfropft auf die Cellulose (oben) und mit PP MA 7452 (unten).

3.6.8. Verhalten von mit Polyolefin-b-*tert*-Butylmethacrylat versetzten Polyolefin-/Naturfaserkompositen nach Aufnahme von Wasser

Von großem Interesse war das mechanische Verhalten der Komposite nach der Wasseraufnahme. Vor allem in Hinblick auf eine mögliche praktische Anwendung ist es erforderlich zu wissen, wie sich das Material nach der Quellung verhält. Zu diesem Zweck wurden Probekörper, hergestellt aus den verschiedenen Kompositen, nach durchgeführten Quellungsexperimenten Zug-Dehnungs-Versuchen unterzogen. Die daraus resultierenden Zug-Dehnungs-Diagramme sind in Abb. 98 dargestellt, zusammen mit den Zug-Dehnungs-Diagrammen vor der Wasseraufnahme.

Betrachtet man die Diagramme, so fällt auf, dass bei allen Kompositen nach dem Quellen der E-Modul stark abnimmt. Auch die Zugfestigkeit nimmt merklich ab, lediglich bei den Kompositen ohne Haftvermittler bleibt sie gleich. Dabei verliert vor allem das Komposit mit dem kommerziellen Haftvermittler viel von seiner Zugfestigkeit und nimmt die gleichen Werte an wie das Komposit mit 317H. Die größten Effekte sind bei der Dehnung bis zur Zugfestigkeit zu beobachten. Während die Komposite mit dem kommerziellen Haftvermittler kaum eine Veränderung zeigen, und die unbehandelten Komposite eine Zunahme von wenigen Prozent aufweisen, kommen die Komposite mit den Blockcopolymeren auf Dehnungen von fast 20 %. Bemerkenswert sind hier auch die Unterschiede, die durch verschiedene Blockcopolymere erzeugt werden, sowohl die Zugfestigkeit als auch die Dehnung bis zur Zugfestigkeit der Komposite mit 317H übersteigen die von 318H bei weitem.

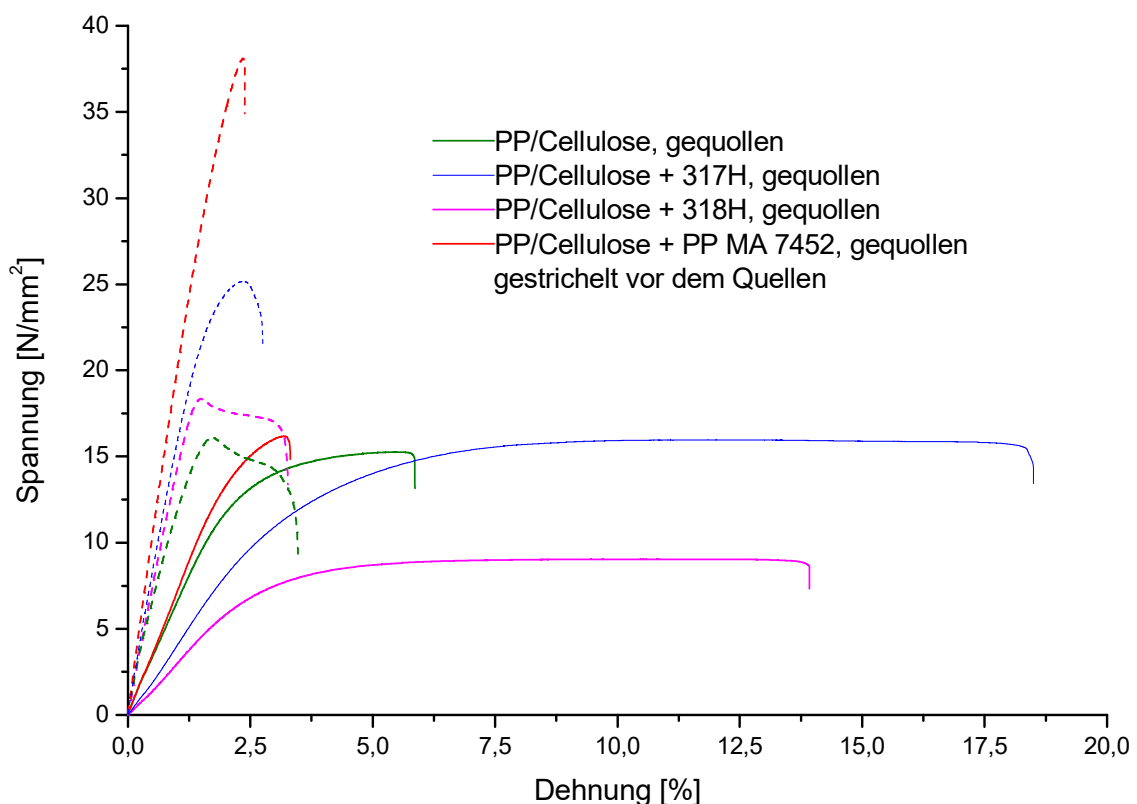


Abb. 98: Zug-Dehnungs-Diagramme von gequollenen PP-/Cellulosekompositen mit und ohne Polyolefin-b-*tert*-Butylmethacrylat (sauer aufgepfropft auf die Cellulose) bzw. PP MA 7452 (jeweils 6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.

Die Gründe für das beobachtete Verhalten liegen vermutlich in dem Aufweichen der Cellulosefasern infolge der Wasseraufnahme. Diese Weichmachung würde das Einbrechen der Zugfestigkeit und das viel frühere Nachgeben und Reißen des Materials erklären. Vor allem die Eigenschaften der Komposite mit dem kommerziellen Haftvermittler und die der unbehandelten Komposite lassen sich damit vollständig beschreiben. Anders sieht es bei den Kompositen mit den Blockcopolymeren aus, alleine aus der Aufweichung der Naturfasern lassen sich die beobachteten Dehnungen nicht erklären, auch nicht das damit eingehende elastische Verhalten. Dies geht sogar so weit, dass mit dem untersuchten Material Hysteresen gemessen werden können. Dazu wurde ein Prüfkörper bis 10 % gedehnt, entspannt und wieder bis 10% gedehnt. Das Ganze wurde wiederholt durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 99 zusammengefasst.

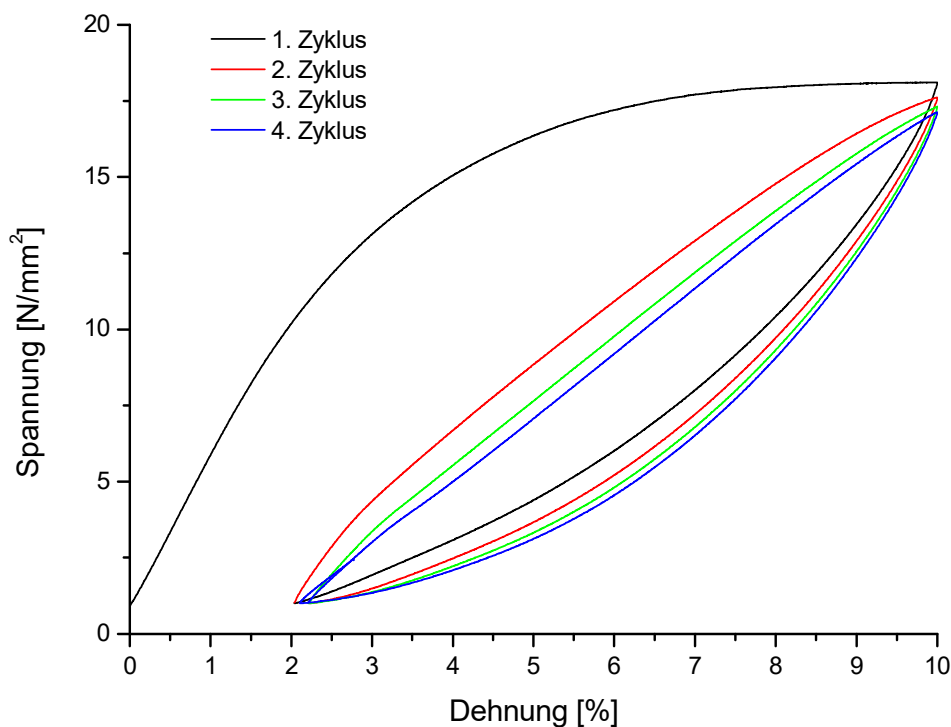


Abb. 99: Hysterese des gequollenen Komposits mit sauer aufgefropftem 317H.

Wird die Spannung auf den Probekörper erhöht, so wird er gedehnt. Bei einer Dehnung von 10 % wird die Spannung auf ihren Ursprungswert gebracht, die Dehnung geht auf 2 % zurück. Von hier aus verändern sich die Zyklen nicht mehr wesentlich in ihrer Lage, sie wiederholen sich. Klassischerweise tritt ein solches Verhalten bei vernetzten Elastomeren auf. Um ein solches Verhalten zu erzielen, ist es wichtig, dass die Polymerketten weich sind und dass sie untereinander vernetzt sind, so dass sie bei mechanischer Belastung nicht voneinander abgleiten können. Es müssen also Verknüpfungspunkte vorhanden sein, welche letztendlich eine Entropieelastizität ermöglichen.

Es ist denkbar, dass nach der Quellung etwas Ähnliches entsteht wie ein thermoplastisches Vulkanisat (TPV), zu dessen Vertreter z.B. ein Compound aus Polypropylen und Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) zählen^[211-213]. Während des Verarbeitungsschrittes wird das Compound mit einem Peroxid versetzt, welches das EPDM vernetzt. Es kommt zu einer Matrixinversion und in deren Folge zu der in

Abb. 100 zeigt die Morphologie. Die elastomeren Eigenschaften des Komposts werden dabei durch die vernetzten EPDM-Partikel erreicht, das Polypropylen hingegen ermöglicht weiterhin eine thermoplastische Verarbeitung.

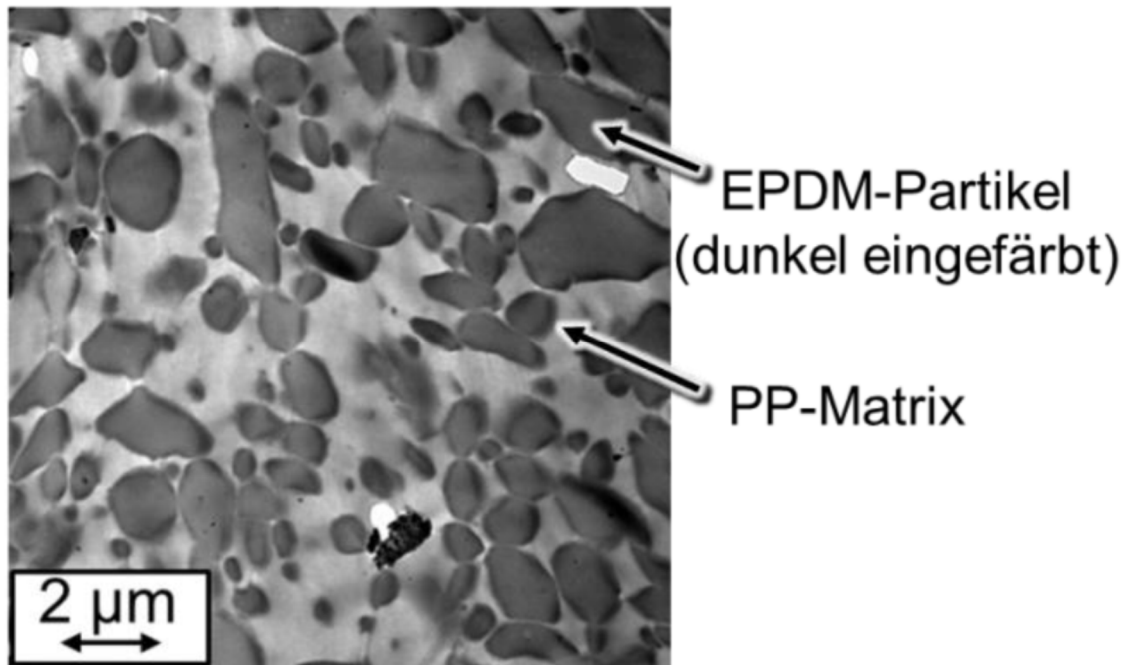


Abb. 100: Morphologie eines Komposts aus Polypropylen und Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM).^[214]

Im Falle der in dieser Arbeit verwendeten Naturfaser/Polyolefin-Komposite sieht die Morphologie ähnlich aus. Auch hier ist eine harte thermoplastische Matrix vorhanden, in der die weichen Naturfasern analog zu EPDM eingebettet sind. Besonders nach dem Quellen und der damit verbundenen Wasseraufnahme der Fasern macht sich dies, vermutlich bedingt durch eine Aufweichung, bemerkbar. Das allein reicht aber noch nicht aus, um die beobachtete Elastizität zu erreichen, schließlich wird sie weder von den unbehandelten noch von denen mit dem kommerziellen Haftvermittler versetzten Kompositen gezeigt, lediglich die Zugabe der Blockcopolymere bewirkt diese Eigenschaften. Eine mögliche Erklärung ist eine gelungene Anbindung der Blockcopolymere an die Naturfasern. Werden die Komposite mit dem Blockcopolymeren nun gedehnt, so fangen die an die amorphe Phase der Matrix angebondenen Ketten an, sich zu entschlafen, sie werden langsam herausgezogen. Dies erklärt auch das Plateau der Zug-Dehnungs-Kurven in Abb. 98, eine fortschreitende Dehnung bei konstanter Kraft. Bei geringen Dehnungen hingegen werden die Blockcopolymere noch nicht aus der Matrix herausgezogen, aber bereits gestreckt und orientiert. Das Bestreben zurück in die Knäuelform zu gelangen resultiert dann in der beobachteten Entropieelastizität. Würde zwischen den Naturfasern und den Blockcopolymeren keine Anbindung vorhanden sein, sollte ein Zug-Dehnungs-Verhalten beobachtet werden, wie bei den Vergleichsproben ohne bzw. mit kommerziellem Haftvermittler.

Die Quellungsversuche untermauern die Vermutung, dass eine Anbindung der Blockcopolymere an die Naturfasern durchaus erfolgt, aber die Anbindung an die amorphe Phase der Polyolefinmatrix die

positiven haftvermittelnden Eigenschaften überlagert. Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen, wird im Weiteren das Polyethylen als Polymermatrix in den Kompositen verwendet.

3.6.9. Polyethylen-/Weichholzkomposite

Die Anbindung der Polyolefin-Blöcke über die amorphe Phase der Polypropylenmatrix wurde in den vorangegangenen Kapiteln als eine Ursache für die noch nicht ausreichenden mechanischen Eigenschaften der Komposite mit Blockcopolymeren als Haftvermittler ausgemacht. Zwar konnte mit der sauren Umesterung bereits ein Schritt in die richtige Richtung gemacht werden, allerdings übertraf der kommerzielle Haftvermittler immer noch die Blockcopolymere. Aufgrund dieses Effektes lässt sich leider keine genaue Aussage über die Anknüpfung der Blockcopolymere an die Naturfasern treffen. Die mechanischen Prüfungen können lediglich eine Auskunft über die Summe aller Effekte geben, jedoch nicht über die Beiträge der einzelnen Phänomene. Somit könnte durchaus eine gute Faseranbindung vorliegen, die allerdings durch die Störung der Kristallisation nicht zum Tragen kommt. Ebenso ist es möglich, dass lediglich ungebundenes Blockcopolymer im Komposit vorliegt und die Matrix erweicht.

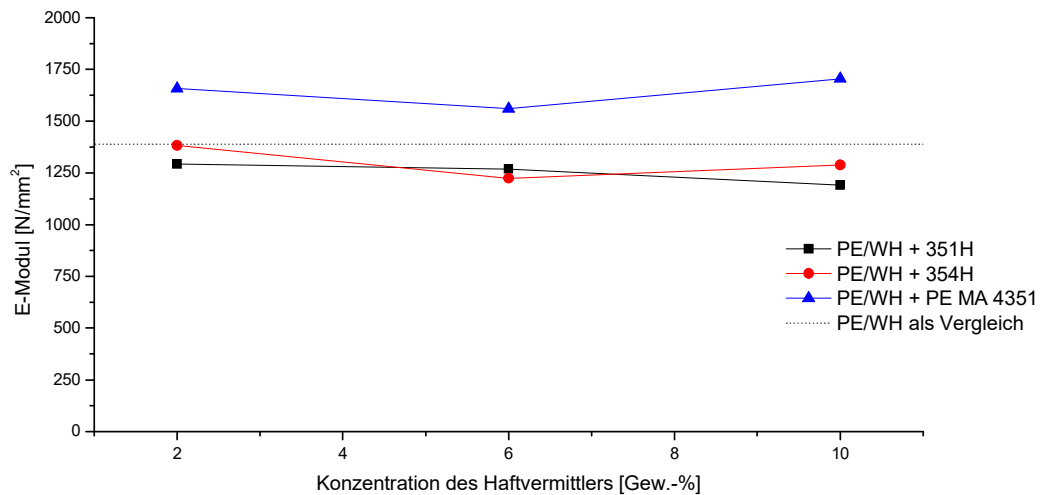
Um diese Fragen zu beantworten, wurde für die folgenden Versuche Polyethylen als Matrix für die Komposite ausgewählt. Der Grund hierfür ist die Abwesenheit von Seitengruppen in dem Polyethylen, womit es über keinerlei Taktizität verfügt bzw. verfügen kann. Das Gleiche gilt auch für den Polyolefin-Block der Haftvermittler aus hydriertem 1,4-Polybutadien. Somit sollten die zugeführten Blockcopolymere die Kristallinität der Matrix nicht stören. Vielmehr sollten die Polyolefin-Blöcke mit einkristallisiert werden und damit die Blockcopolymere in der Matrix verankern. In Tab. 11 sind die hergestellten Komposite aufgelistet. Sie sind mit jeweils 60 Gew.-% Weichholz bei 190 °C verarbeitet worden. Anschließend wurden aus ihnen Probekörper gefertigt und in Zugdehnungsexperimenten untersucht. An dieser Stelle wurden wieder die hydrierten Blockcopolymere direkt in den Compoundierschritt hinzugegeben. Dies geschah der Vollständigkeitshalber und vor allem, um die Richtigkeit, der beim Polypropylen gemachten Annahmen, zu überprüfen.

Versuch	Haftvermittler	Anteil des Haftvermittlers bezogen auf Faser (Gew.- %)	Temperatur (°C)
19	-	-	190
20	351H	2	190
21	351H	6	190
22	351H	10	190

23	354H	2	190
24	354H	6	190
25	354H	10	190
26	PE MA 4351	2	190
27	PE MA 4351	6	190
28	PE MA 4351	10	190

Tab. 11: Komposite aus Polyethylen und Weichholz (60 Gew.-%) mit Polyolefin-b-Poly-tert-Butylmethacrylat oder PE MA 4351 als Haftvermittler.

In Abb. 101 sind die mechanischen Eigenschaften der Komposite dargestellt. Der E-Modul wird bei den Kompositen mit den Blockcopolymeren leicht herabgesenkt, viel schwächer als bei den Kompositen mit der Polypropylenmatrix. Bei der Zugfestigkeit lässt sich eine Erhöhung der Werte beobachten, ebenso bei der Dehnung bei Zugfestigkeit. Der kommerzielle Haftvermittler erzielt auch hier bei allen drei Kennwerten die besseren Ergebnisse.



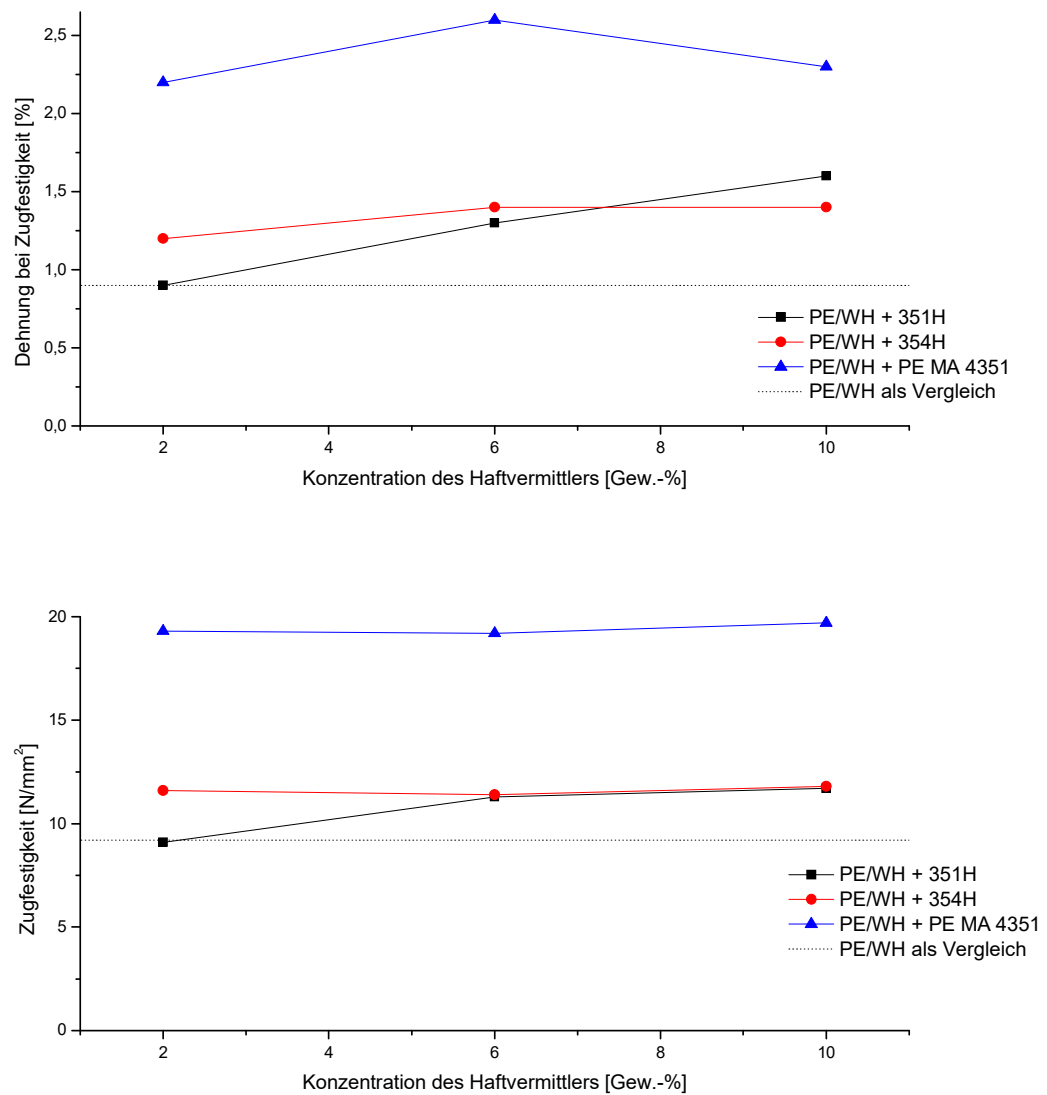


Abb. 101: Mechanische Eigenschaften (E-Modul, Zugfestigkeit und Dehnung bei Zugfestigkeit) von Polyethylen-/Weichholzkompositen mit unterschiedlichen Blockcopolymeren als Haftvermittler in Abhängigkeit von der Haftvermittlerkonzentration.

An dieser Stelle zeigt sich eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften infolge der Zugabe von Blockcopolymeren. Im Vergleich zu den kommerziellen Haftvermittlern ist sie geringer, zeigt aber bereits in die richtige Richtung. Dies ist vor allem in den Zug-Dehnungs-Diagrammen zu erkennen (Abb. 102).

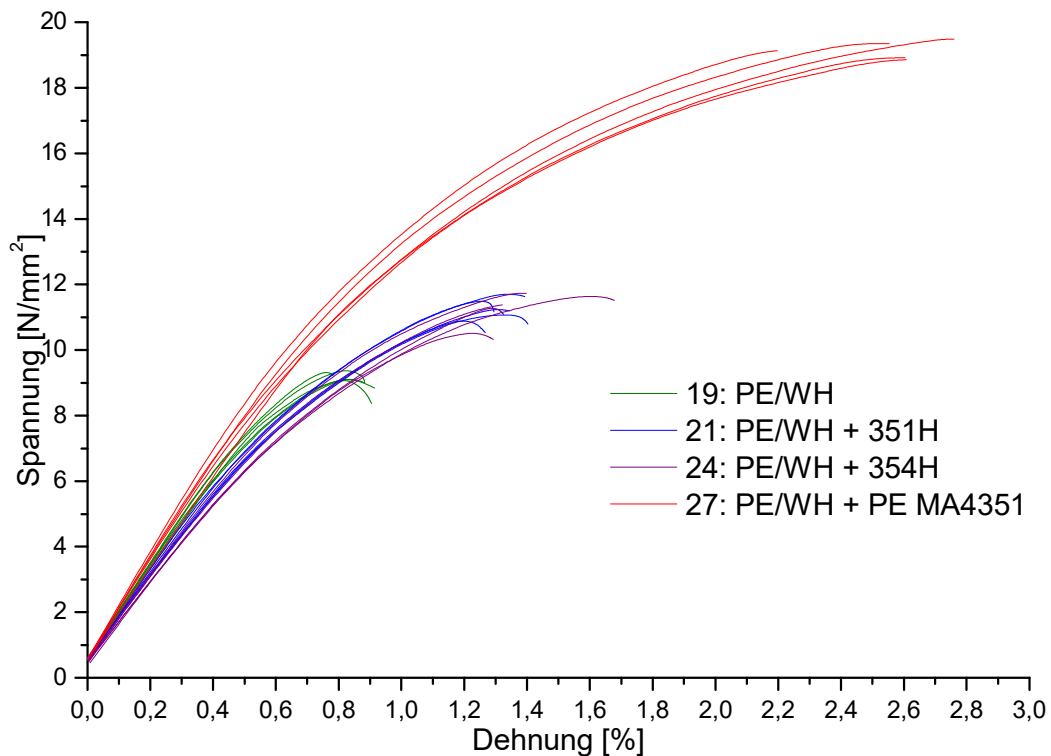


Abb. 102: Zug-Dehnungs-Diagramme von PE-/Weichholzkompositen mit und ohne Haftvermittler (6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.

Betrachtet man den Kurvenverlauf, so fallen vor allem zwei Punkte auf. Erstens wird durch die Zugabe der Blockcopolymere sowohl die Reißdehnung als auch die Zugfestigkeit signifikant erhöht. Dies spricht eindeutig dafür, dass das postulierte Prinzip grundsätzlich funktioniert. Zwar sind die Verbesserungen noch nicht so hoch wie erhofft, aber eindeutig zu beobachten. Diese positiven Effekte können beobachtet werden, weil vermutlich eine Anbindung der Blockcopolymere über die kristalline Phase erfolgt. Sie werden in die Polymermatrix mit einkristallisiert und können beim Zug-Dehnungs-Versuch nicht aus dieser herausgezogen werden, im Gegensatz zu ihren Polypropylenanaloga. Für diese Vermutung spricht auch der zweite Punkt, die Kurvenform. Hier kann nämlich kein Fließen beobachtet werden. Wir sehen einen kontinuierlichen Anstieg der Spannung mit der Erhöhung der Dehnung, bis hin zu einem scharfen Bruch. Auch dieser Punkt spricht dafür, dass eine Anbindung über die kristalline Phase der Matrix erfolgt, wodurch die Ketten der Haftvermittler nicht aus der Matrix durch Entschlaufung herausgezogen werden können. Ob ein Versagen durch Bindungsbruch im Haftvermittler oder durch Abreißen von der Faseroberfläche erfolgt ist, lässt sich hieraus nicht ableiten.

3.6.10. Thermisch behandelte Polyethylen-Blockcopolymere als Haftvermittler

Im vorangegangenen Kapitel konnte eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Polypropylen-/Naturfaserkomposite in Folge der Zugabe von Blockcopolymeren in den Compoundierprozess gezeigt werden. Trotz der positiven Ergebnisse waren die Verbesserungen noch

nicht im gewünschten Bereich. Vor allem im Hinblick auf die Performance des kommerziellen Haftvermittlers bestand noch viel Verbesserungspotential. Da die Ursache für die noch nicht zufriedenstellende Wirkung der Blockcopolymere in der unvollständigen Anbindung an die Naturfasern vermutet wurde, war der nächste logische Schritt der Versuch diese zu verbessern, analog zu den Versuchen mit den Polypropylenderivaten. Als Erstes sollten hierbei die Blockcopolymere vor dem Verarbeitungsschritt in das Anhydrid überführt werden. Dazu wurden sie analog zu Kapitel 3.6.4 für 10 min auf 250 °C erhitzt. Das dabei entstandene Anhydrid wurde mit Polyethylen und Cellulose (aus Gründen der besseren Analysierbarkeit) zu Kompositen verarbeitet. In Tab. 12 sind die hergestellten Komposite aufgelistet. Sie sind mit jeweils 50 Gew.-% Cellulose bei 190 °C verarbeitet worden. Anschließend wurden aus ihnen Probekörper gefertigt und in Zug-Dehnungs-Experimenten untersucht.

Versuch	Haftvermittler	Anteil des Haftvermittlers bezogen auf Faser (Gew.-%)	Temperatur (°C)
	362H	6	190
	361H	6	190
	PE MA 4351	6	190

Tab. 12: Komposite aus Polypropylen bzw. Polyethylen und Cellulose (50 Gew.-%) mit Polyolefin-*b-tert*-Butylmethacrylat oder PP MA 7452 bzw. PE MA 4351 als Haftvermittler.

Die Betrachtung der Zug-Dehnungs-Diagramme der polyethylenhaltigen Komposite (Abb. 103) ergibt Folgendes: Der E-Modul nimmt hier durch die Zugabe der Blockcopolymere ab, die Zugfestigkeit wird bei den Kompositen mit 361H etwas geringer, während sie bei Kompositen mit 362H im Mittel gleichbleibt. Die Dehnung bis zur Zugfestigkeit wird wiederum in beiden Fällen größer. Der kommerzielle Haftvermittler zeigt sich erstaunlicherweise nicht mehr so dominant wie zuvor. Hier kann zwar ähnlich wie bei den Kompositen mit den Blockcopolymeren eine Erhöhung der Dehnung bis zur Zugfestigkeit beobachtet werden, jedoch keine signifikante Verbesserung der Zugfestigkeit. Es zeigt sich also ein vollkommen anderes Verhalten als bei Kompositen mit Weichholz. Die Vermutung liegt nahe, dass im Fall von Polyethylen die Cellulose eine wesentlich höhere verstärkende Wirkung aufweist, als die Weichholzfasern. Vergleicht man Zug-Dehnungs-Diagramme in den Abb. 102 und Abb. 103, so fällt auf, dass PE/Cellulose Komposite ohne Haftvermittler bereits ähnlich hohe Zugfestigkeiten erreichen wie PE/Weichholz Komposite mit MA 4351. Der Grund hierfür ist vermutlich das größere Aspektverhältniss der Cellulosefasern und die daraus resultierende verstärkende Wirkung der Cellulose.

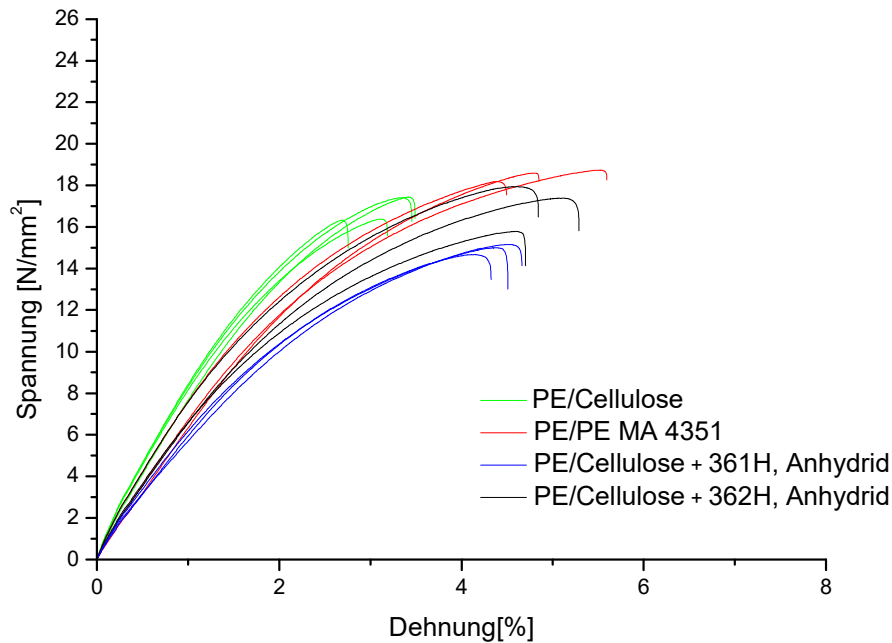


Abb. 103: Zug-Dehnungs-Diagramme von PE-/Cellulosekompositen mit und ohne Anhydrid als Haftvermittler bzw. PE MA 4351 (jeweils 6 Gew.-%), verarbeitet bei 190 °C.

Die in das Anhydrid überführten Blockcopolymere bewirken nach der Zugabe zu den Kompositen vergleichbare mechanische Eigenschaften wie die kommerziellen Haftvermittler. Sie scheinen diesen wesentlich ähnlicher zu sein, als die unbehandelten Blockcopolymere zuvor. Auf Grund dieses ähnlichen Verhaltens kann angenommen werden, dass eine verbesserte Anbindung an die Naturfasern gelungen ist.

Analoge Versuche mit den Polypropylenderivaten, die im Kapitel 3.6.4 behandelt wurden, zeigten ein vollkommen anderes Verhalten. In dem Kapitel wurden bereits einige mögliche Ursachen für die unzureichenden mechanischen Eigenschaften der Komposite mit den Haftvermittlern diskutiert. Berücksichtigt man aber die positiven Ergebnisse aus diesem Kapitel, die nahe legen, dass die Anknüpfung der Blockcopolymere über die Stufe des Anhydrids an die Naturfasern zumindestens teilweise möglich ist – vorausgesetzt natürlich die unterschiedlichen Polyolefin-Blöcke beeinflussen das Ergebnis nicht zu stark – sind diese negativen Beobachtungen vermutlich größtenteils auf die „weiche“ Anbindung über die amorphe Phase zurückzuführen. Diese scheint alle möglichen, positiven Effekte zu überdecken.

Trotz der hier gemachten positiven Ergebnisse besteht noch Verbesserungspotenzial gegenüber dem kommerziellen Haftvermittler. Aus diesem Grund soll im Weiteren versucht werden, die Anbindung der Blockcopolymere an die Naturfasern zu optimieren, um dadurch noch bessere haftvermittelnde Eigenschaften zu erreichen und so die mechanischen Werte der Komposite noch weiter zu verbessern.

3.6.11. Polyolefin-b-tert-Butylmethacrylat basisch aufgepfropft auf Naturfasern

Als nächster Schritt wurde der Einfluss des basischen Aufpfropfens der polyethylenhaltigen Blockcopolymere auf die mechanischen Eigenschaften der Komposite untersucht. Auch hier bestand die Idee in der Verifizierung der bei den Polypropylen/Cellulosekompositen gewonnenen Erkenntnisse. Wie bereits bei den Polypropylen/Naturfaserkompositen in Kapitel 3.6.7 beschrieben, wurden die Blockcopolymere unter Zugabe von Pyridin auf Cellulose aufgepfropft. Die anschließend hergestellten Komposite wurden zu Probekörpern verarbeitet und mechanischen Prüfungen unterzogen (Abb. 104).

Versuch	Haftvermittler	Polyolefin	Anteil des Haftvermittlers bezogen auf Faser (Gew.-%)	Temperatur (°C)
	-	Polyethylen	-	190
	361	Polyethylen	6	190
	362	Polyethylen	6	190
	PE MA 4351	Polyethylen	6	190

Tab. 13: Komposite aus Polyolefin und mit auf Cellulose basisch aufgepfropften Blockcopolymeren bzw. mit kommerziellen Haftvermittlern.

Die Betrachtung der Zug-Dehnungs-Diagramme der polyethylenhaltigen Komposite (Abb. 103) ergibt Folgendes: Der E-Modul nimmt durch die Zugabe der Blockcopolymere ab, wenn auch nicht so markant wie bei polypropylenhaltigen Kompositen. Die Zugfestigkeit bleibt im Falle von 362H etwa gleich, bricht aber bei 361H recht stark ein. Die Dehnung bis zur Zugfestigkeit ist im Falle von 362H etwas erhöht, während sie bei 362 H im Vergleich zum unbehandelten Komposit abnimmt. Die Unterschiede beruhen wieder auf dem unterschiedlichen Aufbau der Blockcopolymere. Denn 361H ist mit einer Molmasse von 119 g/mol länger als 362H mit 84 g/mol, die Blocklängenverhältnisse sind dabei aber in etwa gleich (Tab. 14). Dies begünstigt die Verschlaufung und sorgt für eine bessere Anbindung der Naturfasern an die Polymermatrix.

Probe PBtBMA	Lösemittel	tBMA- Anteil [mol-%]	Mn [kg/mol]
361	CH	0,9	119,2
362	CH	1,1	84,7

Tab. 14: Zusammensetzung der Blöcke der beiden Blockcopolymere und ihre Molmasse.

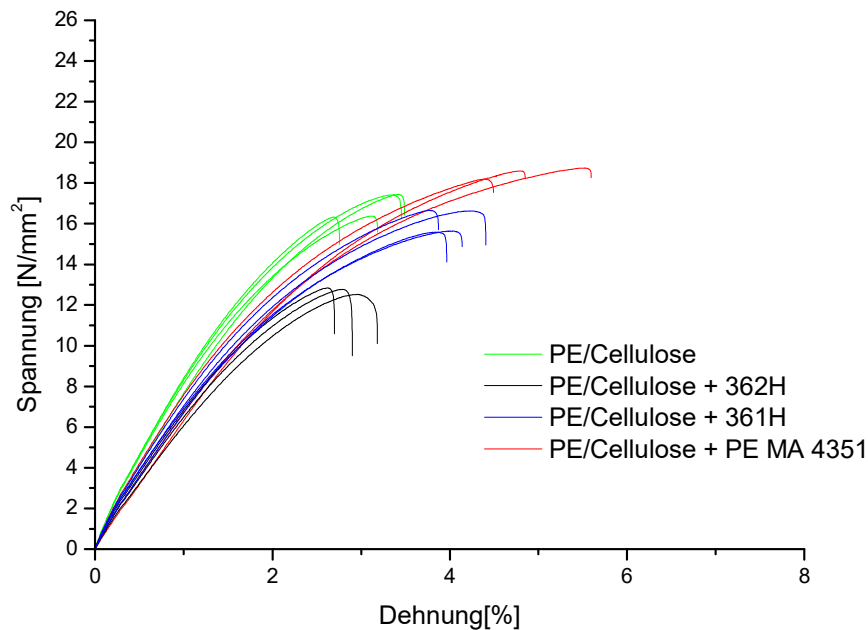


Abb. 104: Zug-Dehnungs-Diagramme von PE-/Cellulosekompositen mit und ohne Polyolefin-b-tert-Butylmethacrylat (basisch aufgepfropft auf die Cellulose) bzw. PE MA 4351 (direkt zugegeben), jeweils 6 Gew.-%, verarbeitet bei 190 °C.

Überraschend ist an dieser Stelle, dass die Komposite mit 362H schlechter abschneiden als die Komposite ohne Haftvermittler – da hier ja kein weichmachender Effekt auftreten kann. Diese Beobachtung kann letztendlich nur auf eine Schädigung der Cellulose im Zuge des Umesterungsprozesses zurückgeführt werden, schließlich konnte bei der Direktzugabe der Blockcopolymere kein solches Verhalten beobachtet werden. Somit zeigt sich bei der basischen Umesterung ein der Haftvermittlung entgegenwirkender Effekt, welcher diese Modifizierungsart als unpraktikabel erscheinen lässt.

Ein weiterer Aspekt erschwert die Untersuchungen der polyethylenhaltigen Haftvermittler. Insgesamt werden die Polyethylen-/Cellulosekomposite nur sehr wenig von den Haftvermittlern beeinflusst. Der bisher am besten funktionierende, kommerzielle Haftvermittler bewirkt kaum eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Somit machten weitere Versuche an dieser Stelle keinen Sinn, da selbst besonders gutes Anbinden der Blockcopolymere an die Naturfasern keine Verbesserung im Vergleich zu den reinen Kompositen versprach. Die bisher gemachten Ergebnisse konnten aber erfolgreich dazu genutzt werden, das Verhalten der Blockcopolymere, wie z.B. den weichmachenden Effekt und die Aggregatbildung, besser zu verstehen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Synthesen von Polybuten-*b-tert*-Butylmethacrylat und Polyethylen-*b-tert*-Butylmethacrylat erfolgreich durchgeführt. Dazu war eine Optimierung der Reaktionsführung, der Reaktionsbedingungen und der Monomeraufreinigung notwendig, um den Bedingungen der anionischen Polymerisation in großem Maßstab gerecht zu werden. Somit war es möglich, Blockcopolymere mit beliebigen Blocklängenverhältnissen und Blocklängen herzustellen. Dabei gelang es, für die anionische Polymerisation verhältnismäßig große Mengen an Polymer mit enger Molekulargewichtsverteilung herzustellen, um diese mittels anschließender Hydrierung in die gewünschten Haftvermittlerprecursor zu überführen.

Die mit Hilfe der anionischen Polymerisation erhaltenen Blockcopolymere wurden zusammen mit Naturfasern und Polyolefinen zu homogenen Kompositen verarbeitet, welche nach zahlreichen Verarbeitungsschritten zu Probekörpern für mechanische Untersuchungen präpariert wurden. Auf diese Weise konnten viele Fragen hinsichtlich der Einsetzbarkeit der Blockcopolymere als Haftvermittler geklärt werden.

Aus Voruntersuchungen mit dem Poly- *tert*-Butylmethacrylat konnten zahlreiche Erkenntnisse aus älteren Literaturquellen mit Hilfe moderner Analysemethoden bestätigt und erweitert werden. Vor allem die thermische Umsetzung des Polymers zu seinem Anhydridanaloga konnte näher beleuchtet werden. Die hier gewonnen Erkenntnisse wurden anschließend auf die synthetisierten Blockcopolymere übertragen.

Das zunächst untersuchte System aus Polypropylen und Naturfasern ließ sich durch die Zugabe der Blockcopolymere nicht verbessern. Es zeigte sich, dass die direkte Zugabe der Blockcopolymere in dem Compoundierprozess nicht zu dem gewünschten Erfolg führte. Die Untersuchungen bestätigten, dass die Blockcopolymere bei den vorliegenden Temperaturen des Verarbeitungsprozesses nicht in der Lage waren, an die Naturfasern anzuknüpfen und dadurch kovalente Bindungen auszubilden, die für eine Haftvermittlung unerlässlich sind. Eine Erhöhung der Verarbeitungstemperatur konnte aufgrund der Empfindlichkeit der Naturfasern nicht durchgeführt werden. Hier könnten in weiteren Studien anorganische Füllstoffe wie unbehandelte Glasfasern untersucht werden, da sie naturgemäß eine sehr hohe Temperaturbeständigkeit aufweisen.

Auch konnte gezeigt werden, dass eine thermische Behandlung der Blockcopolymere zwar zu den gewünschten maleinsäureanhydridhaltigen Haftvermittlern führt, was durch mehrere Untersuchungen bestätigt wurde, diese aber trotz des sehr geringen Poly-*tert*-Butylmethacrylatanteils zu intermolekularen Verknüpfungen neigen und somit Aggregate bilden. Diese, unter anderem mittels transmissionsmikroskopischer Untersuchungen nachgewiesen, schienen keine Anbindung der Blockcopolymere an die Naturfasern zu erlauben und waren zunächst als Haftvermittler ungeeignet.

An dieser Stelle wurde aber auch ein anderer Effekt entdeckt, eine Art Weichmachung durch die Störung der Kristallisation der Polypropylenmatrix. Dies wurde allem Anschein nach durch die ataktischen Polyolefin-Blöcke der Haftvermittler verursacht. Durch verschiedene Untersuchungen wurde versucht, diesen zu der Haftvermittlung gegenläufigen Effekt nachzuweisen. Was unter anderem durch die Variation der Blockcopolymerkonzentration und Quellungsversuche gelang. Die Quellungsversuche, vor allem an Kompositen mit Blockcopolymeren, die an die Naturfasern aufgepfropft wurden, zeigten das Vorhandensein von Bindungen zwischen den Naturfasern und den

Haftvermittlern, die sich aber nicht in den mechanischen Eigenschaften widerspiegeln. Auch zeigten die gequollenen Komposite sehr interessante, an Thermoplastisches Vulkanisat erinnernde Eigenschaften. Auch dieses Verhalten bestätigte die gemachten Annahmen zur Störung der Kristallinität.

Zum Teilerfolg führte letztendlich auch das Aufpfropfen der Blockcopolymere an die Naturfasern. Dieses erfolgte durch eine Umesterungsreaktion. Hier offenbarte sich das Potential der Polybuten-*tert*-Butylmethacrylate als Precursor für Haftvermittler. Sowohl die Zugfestigkeit als auch die Zugdehnung konnten im Vergleich zu den unbehandelten Kompositen erhöht werden. Auch konnte mithilfe der Quellungsversuche gezeigt werden, dass die Absättigung der Alkoholfunktionen der Naturfasern mit den Blockcopolymeren sogar besser funktionierte als die der kommerziellen Haftvermittler. Somit können die so hergestellten Komposite im Hinblick auf einen möglichen Außeneinsatz besser vor Witterungsbedingungen (Aufquellung) geschützt werden. Allerdings waren auch hier die mechanischen Eigenschaften noch nicht zufriedenstellend.

Die Vermutung lag nahe, dass die Störung der Kristallinität die Effektivität der Blockcopolymere in polypropylenhaltigen Kompositen reduzierte und nicht eliminiert werden konnte. Also wurde ein weiteres System auf Basis einer Polyethylenmatrix untersucht. Hier konnten die gemachten Annahmen über den Einfluss der Blockcopolymere und deren Einfluss auf die Kristallinität bestätigt werden. Auch konnten hier mechanische Eigenschaften erreicht werden, die denen der kommerziellen Haftvermittler nahezu ebenbürtig waren. An dieser Stelle konnte auch der Einfluss der Blocklängen untersucht werden. Es konnte gezeigt werden, dass ein längerer Polyolefin-Block besser dazu in der Lage ist, mit der Polymermatrix zu verschlaufen und die Haftvermittler in dieser zu verankern. Da die Anknüpfung an die Naturfasern über kovalente Bindungen erfolgt, ist die Verschlaufung mit der Polymermatrix der „Schwachpunkt“ und so von großem Interesse.

Diese Arbeit lieferte erste Grundlagen für den Einsatz von Blockcopolymeren als Haftvermittler für Polyolefin-/Naturfaserkomposite. Dieses Thema hat noch zahlreiche weitere Stellschrauben an denen experimentiert werden kann. So ist sicherlich noch einiges Potential bei der Wahl des richtigen Umesterungssystems gegeben, hier wurden aus Zeitmangel nur einige wenige untersucht. Auch ist in der Herstellung der Komposite einiges Verbesserungspotential enthalten, hier wurde sich vor allem auf den chemischen Aspekt der Untersuchungen konzentriert, wohlwissend, dass auch die Verarbeitung einen großen Einfluss auf die Compositeigenschaften hat, doch dies soll in folgenden Arbeiten untersucht werden. Ebenso ist in weiteren Arbeiten zu klären, ob die flächenbezogene Dichte der Polymerketten hinreichend groß ist. Zwar sind die Blockcopolymere, wie beschrieben, gut geeignet die OH-Gruppen auf der Oberfläche der Cellulosefasern abzusättigen, jedoch sind nur verhältnismäßig wenige Einzelketten pro Fläche vorhanden. Auf diesen Aspekt wurde in dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht eingegangen, hier können weitere Untersuchungen anschließen um das Potenzial der Blockcopolymere weiter ausschöpfen zu können.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeine Bemerkungen

Die in der Arbeit verwendeten Polymere wurden mit Hilfe der anionischen Polymerisation hergestellt. Dazu musste auf einen strikten Ausschluss von Luftsauerstoff und Wasser geachtet werden. Sämtliche, für die Polymerisation eingesetzten Lösemittel, wurden über Calciumhydrid getrocknet und vor der Verwendung frisch überkondensiert. Lediglich das zum Abbruch der Reaktion eingesetzte Methanol wurde nur destilliert. Dies alles geschah an einer Argon-Vakuum-Linie (mit Argon 5.0, gereinigt durch eine n-BuLi/Toluol-Lösung und einer Drehschieber-Vakuumpumpe der Firma Ilmvac), welche speziell für die Bedürfnisse der anionischen Polymerisation hergestellt wurde. Das eingesetzte Butadien wurde mit n-BuLi versetzt, gerührt und anschließend überkondensiert. Das t-BMA wurde über Calciumhydrid vorgetrocknet, anschließend abdestilliert, mit Trioctylaluminum titriert und wiederholt destilliert. Das eingesetzte DPE wurde mit n-BuLi titriert und anschließend destilliert. Sämtliche verwendete Apparaturen wurden evakuiert und mindestens fünf Minuten lang mit einem Heißluftfön ausgeheizt. Der für die Reaktionen verwendete Reaktor (Abb. 32) wurde 12 h evakuiert und zwischenzeitlich mehrfach mit Schutzgas gespült. Das Überführen der Edukte und Lösemittel geschah in einer Glovebox unter einer Stickstoffatmosphäre.

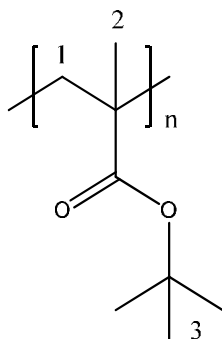
Die für weitere Versuche eingesetzten Chemikalien wurden in der benötigten Reinheit käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung direkt eingesetzt. Lediglich Xylol wurde über Natrium getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer WM-300 der Firma Bruker im Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Darmstadt aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Die Signalmultiplizitäten werden abgekürzt mit: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett und b = breites Singulett. Da aufgrund der unterschiedlichen Blocklängen nur die Integrale innerhalb der selben Monomerbausteine mit einander vergleichbar sind, werden die jeweiligen Wasserstoffe gekennzeichnet. Wasserstoffe die zum Butadien gehören erhalten ein Suffix „b“, die zum tBMA gehörenden ein Suffix „t“.

Die GPC Messungen wurden durchgeführt von Marion Trautmann und Mathias Wittemann, die Hochtemperatur GPC Messungen von Christoph Brinkmann am Deutschen Kunststoff-Institut.

5.2. Polymerisation

Poly-*tert*-Butylmethacrylat



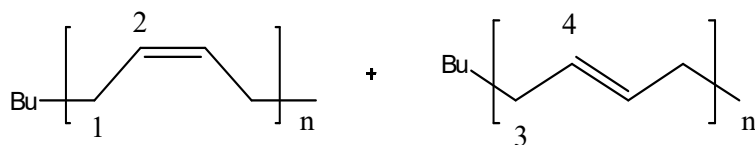
In einer Glovebox werden 40 ml THF unter Rühren auf -80 °C abgekühlt. Anschließend wird 1g tBMA hinzugegeben und es wird weitere 5 min unter Kühlung gerührt. Die Polymerisation wird mit 6,3 μ l *sec*-BuLi (1,6 M in Hexan) gestartet und nach 1,5 h bei -80 °C mit 0,1 ml Methanol abgebrochen. Das Polymer wird in einem Gemisch aus 100ml Wasser und 100 ml Methanol gefällt, abgesaugt und bei 40 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 0,93 g (93%) weißes Pulver.

Probe	M _n (kg/mol)	M _w (kg/mol)	PDI
PtBMA	91,7	107	1,17

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,7-2,1 (m, 2H, H¹); 1,2-1,5 (m, 9H, H³); 0,8-1,2 (m, 3H, H²).

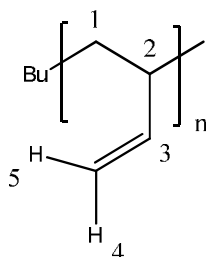
1,4-Polybutadien



In einem Reaktor mit Rührmotor (Abb. 32) werden 400 ml Cyclohexan vorgelegt, das Lösemittel wird auf 50 °C erwärmt. Eine Lösung aus 30 mL Cyclohexan und *sec*-BuLi (1,6 M in Hexan) wird über eine Ampulle zu dem Lösemittel gegeben, sofort gefolgt von dem 1,3-Butadien (die Mengen an dem Initiator *sec*-BuLi und dem Monomer 1,3-Butadien sind abhängig von der gewünschten Kettenlänge der Polymere, sie werden jeweils variiert). Nach 1,5 h wird die Reaktion durch Zugabe einer Lösung aus 10 ml THF und 0,5 ml Methanol abgebrochen. Die Lösung wird in 2 L Methanol eingetropft, und das Polymer auf diese Weise ausgefällt. Das so erhaltene Polymer wird bei 40 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wird ein farbloses, zähes Polymer erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5,3\text{-}5,5$ (m, 2H, $\text{H}^{2,4}$); $2,0\text{-}2,15$ (m, 4H, $\text{H}^{1,3}$).

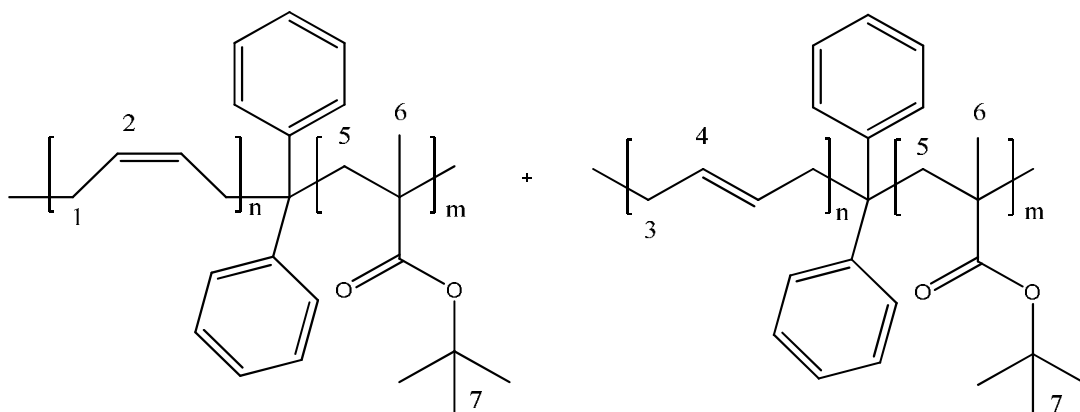
1,2-Polybutadien



In einem Reaktor mit Rührmotor (Abb. 32) werden 400 ml Cyclohexan und 30 ml THF vorgelegt, das Gemisch wird auf 50 °C erwärmt. Eine Lösung aus 30 mL Cyclohexan und *sec*-BuLi (1,6 M in Hexan) wird über eine Ampulle zu dem Lösemittel gegeben, sofort gefolgt von dem 1,3-Butadien (die Mengen an dem Initiator *sec*-BuLi und dem Monomer 1,3-Butadien sind abhängig von der gewünschten Kettenlänge der Polymere, sie werden jeweils variiert). Nach 30 min wird die Reaktion durch Zugabe einer Lösung aus 10 ml THF und 0,5 ml Methanol abgebrochen. Die Lösung wird in 2 L Methanol eingetropf, und das Polymer auf diese Weise ausgefällt. Das so erhaltene Polymer wird bei 40 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wird ein farbloses, zähes Polymer erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5,2\text{-}5,7$ (m, 1H, H^5); $4,8\text{-}5,1$ (m, 2H, $\text{H}^{3,4}$); $1,75\text{-}2,25$ (m, 1H, H^2); $1,0\text{-}1,5$ (m, 2H, H^1).

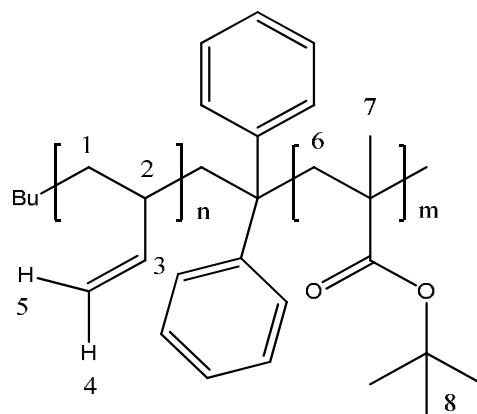
1,4-Polybutadien-*b*-*tert*-Butylmethacrylat



In einem Reaktor mit Rührmotor (Abb. 32) werden 400 ml Cyclohexan vorgelegt, das Lösemittel wird auf 50 °C erwärmt. Eine Lösung aus 30 mL Cyclohexan und *sec*-BuLi (1,6 M in Hexan) wird über eine Ampulle zu dem Lösemittel gegeben, sofort gefolgt von dem 1,3-Butadien (die Mengen an dem Initiator *sec*-BuLi und dem Monomer 1,3-Butadien sind abhängig von der gewünschten Kettenlänge der Polymere, sie werden jeweils variiert). Nach 1,5 h Rühren werden 400 ml THF hinzugegeben, gefolgt von 0,3 ml DPE in 30 ml THF nach weiteren 5 min Rühren. Das Reaktionsgemisch wird auf -40 °C abgekühlt, anschließend wird *t*BMA in 30 ml THF (je nach Ansatz) hinzugegeben. Nach weiteren 1,5 h wird die Reaktion durch Zugabe einer Lösung aus 10 ml THF und 0,5 ml Methanol abgebrochen. Die Lösung wird in 2,5 L Methanol eingetropft, und das Polymer auf diese Weise ausgefällt. Das so erhaltene Polymer wird bei 40 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wird ein farbloses, zähes Polymer erhalten (hoher Polybutadienanteil).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5,3\text{--}5,5$ (m, 2H_b , $\text{H}^{2,4}$); $2,0\text{--}2,15$ (m, 4H_b , $\text{H}^{1,3}$), $1,7\text{--}2,1$ (m, 2H_t , H^5); $1,2\text{--}1,5$ (m, 9H_t , H^7); $0,8\text{--}1,2$ (m, 3H_t , H^6).

1,2-Polybutadien-b-*tert*-Butylmethacrylat



In einem Reaktor mit Rührmotor (Abb. 32) werden 400 ml Cyclohexan und 30 ml THF vorgelegt, das Gemisch wird auf 50 °C erwärmt. Eine Lösung aus 30 mL Cyclohexan und *sec*-BuLi (1,6 M in Hexan) wird über eine Ampulle zu dem Lösemittel gegeben, sofort gefolgt von dem 1,3-Butadien (die Mengen an dem Initiator *sec*-BuLi und dem Monomer 1,3-Butadien sind abhängig von der gewünschten Kettenlänge der Polymere, sie werden jeweils variiert). Nach 30min Rühren werden 0,3 ml DPE in 30 ml THF hinzugegeben, gefolgt von 400 ml THF. Das Reaktionsgemisch wird auf -40 °C abgekühlt, anschließend wird *t*BMA in 30 ml THF (je nach Ansatz) hinzugegeben. Nach weiteren 1,5 h wird die Reaktion durch Zugabe einer Lösung aus 10 ml THF und 0,5 ml Methanol abgebrochen. Die Lösung wird in 2,5 L Methanol eingetropft, und das Polymer auf diese Weise ausgefällt. Das so erhaltene Polymer wird bei 40 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wird ein farbloses, zähes Polymer erhalten (hoher Polybutadienanteil).

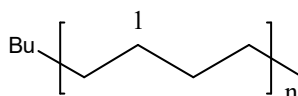
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5,2-5,7$ (m, 1H_b , H^5); $4,8-5,1$ (m, 2H_b , $\text{H}^{3,4}$); $1,7-2,4$ (m, $1\text{H}_b+2\text{H}_t$, $\text{H}^{2,6}$); $0,8-1,5$ (m, $2\text{H}_b+12\text{H}_t$, $\text{H}^{1,7,8}$).

5.3. Hydrierung der polybutadienhaltigen Polymere

Alle Hydrierungen sind mit Ausnahme des eingesetzten Polymers gleich verlaufen. Der folgende Reaktionsweg bezieht sich somit auf alle aufgeführten Hydrierungsprodukte.

20 g des zu hydrierenden Polymers werden in 800 ml Cyclohexan gelöst. Die Polymerlösung wird in einen Hydrierreaktor der Firma Büchi, welcher mehrfach evakuiert und mit Stickstoff begast wurde, überführt. Die Lösung wird entgast, indem Stickstoff 30 min lang durch sie geleitet wird. Anschließend wird ein Gemisch aus 15 ml Nickel-bis-2-Ethylhexanoat-Lösung (0,3 M in Cyclohexan) und 15 ml Triethylaluminium (1,0 M in Hexan) dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 95 °C erhitzt, nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur wird der Reaktor unter 20 bar Wasserstoff gesetzt. Nach 24 h wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wird mit 200 ml konzentrierter Zitronensäurelösung versetzt und 12 h lang gerührt. Die wässrige Phase wird in einem Scheidetrichter abgetrennt, die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und am Rotationsverdampfer auf 400 ml eingengt. Anschließend wird die Lösung in 1,5 L Methanol eingetroppt, das so ausgefällte Polymer wird abfiltriert und bei 40 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

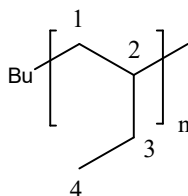
Polyethylen



Es wird ein farbloses, zähes Polymer erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,48$ (s, 8H, H^1).

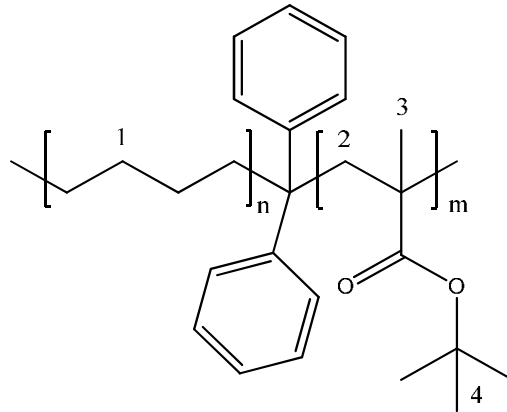
Polybuten



Es wird ein weißes, duktiles Polymer erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0,5-1,5$ (m, 8H, H^{1-4}).

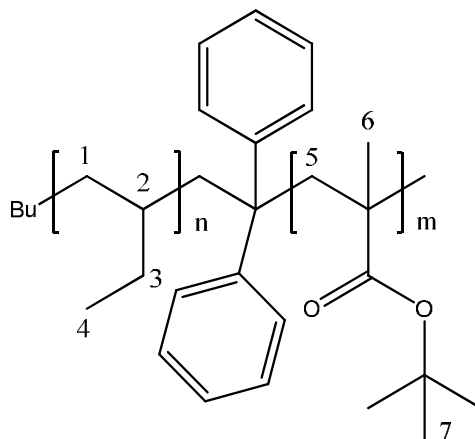
Polyethylen-*b*-*tert*-Butylmethacrylat



Es wird ein farbloses, zähes Polymer erhalten (hoher Polybutadienanteil).

$\delta = 1,7-2,1$ (m, $2H_t$, H^1); $1,48$ (s, $8H_b$, H^1); $1,2-1,5$ (m, $9H_t$, H^3); $0,8-1,2$ (m, $3H_t$, H^2).

Polybuten-*b*-*tert*-Butylmethacrylat



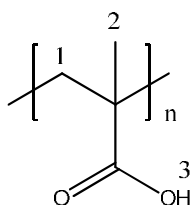
Es wird ein weißes, duktiles Polymer erhalten (hoher Polybutadienanteil).

$\delta = 1,7-2,1$ (m, $2H_t$, H^5); $0,5-1,5$ (m, $8H_b+12H_t$, $H^{1-4,6,7}$).

5.4. Verseifung der tert-Butylmethacrylathaltigen Polymere

10 g Polymer werden in 800 ml THF gelöst. Zu der Lösung werden 2 ml konzentrierter Salzsäure / 2 ml gesättigte, wässrige KOH-Lösung (je nach Variante) gegeben. Nach 12 h Rühren unter Rückfluss wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, am Rotationsverdampfer auf 50 ml eingengt und in 200 ml Methanol eingetropf. Das so ausgefällte Polymer wird abfiltriert und bei 40 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

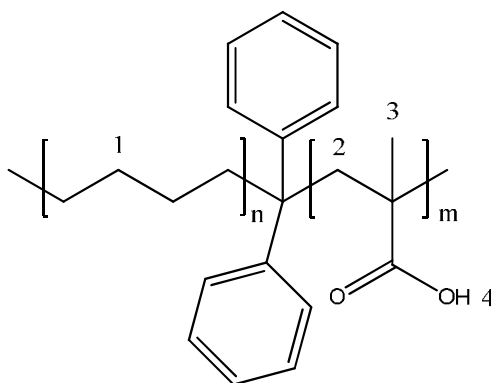
Polymethacrylsäure



Es wird ein weißes Polymer erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,7-2,1$ (m, 2H, H^1); $0,8-1,2$ (m, 3H, H^2).

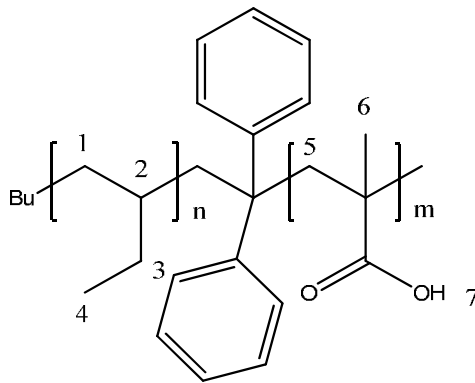
Polyethylen-b-Methacrylsäure



Es wird ein farbloses, zähes Polymer erhalten (hoher Polybutadienanteil).

$\delta = 1,7-2,1$ (m, 2H_t, H^3); $1,48$ (s, 8H_b, H^1); $0,8-1,2$ (m, 3H_t, H^2).

Polybuten-*b*-methacrylsäure



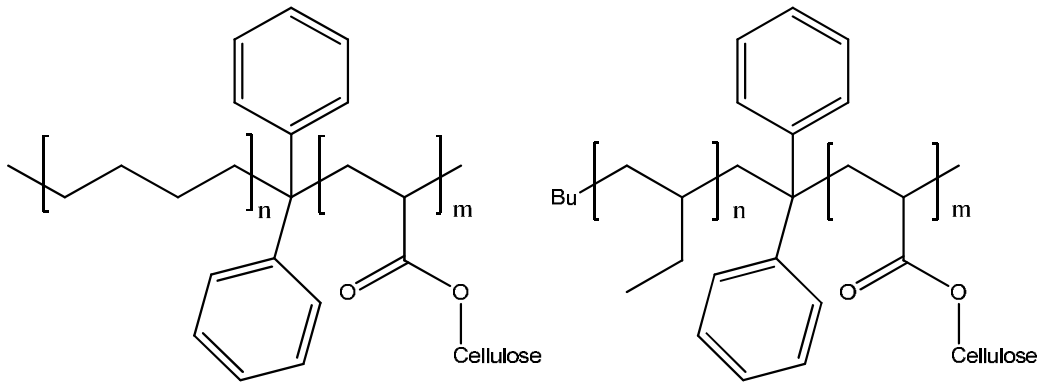
Es wird ein weißes, duktiles Polymer erhalten (hoher Polybutadienanteil).

$\delta = 1,7-2,1$ (m, 2H_t, H⁵); 0,5-1,5 (m, 8H_b+3H_t, H^{1-4,6}).

5.5. Umesterung

Polyethylen-*b*-*tert*-Butylmethacrylat / Polybuten-*b*-*tert*-Butylmethacrylat umgeestert auf Cellulose

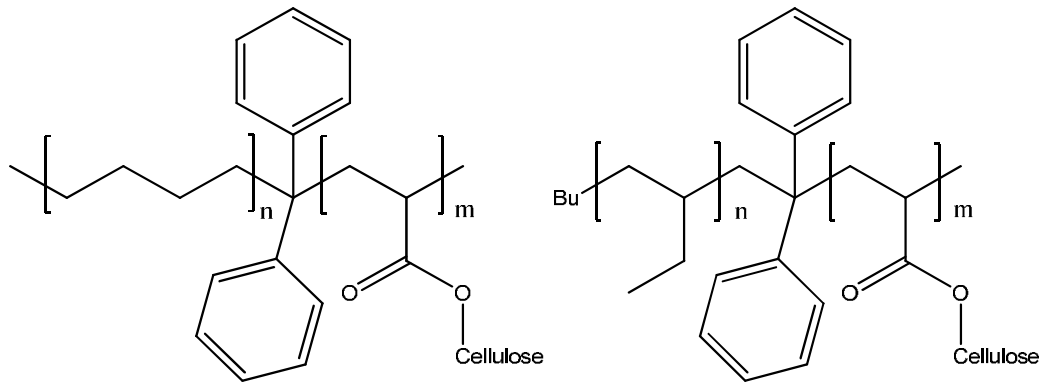
Sauer katalysierte Variante



6g Polymer werden in 200 ml Toluol bei 80 °C gelöst. Dazu werden 100 g Cellulose gegeben. Nach 10 min Rühren wird das Gemisch mit 1 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Das Ganze wird für weitere 3 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer langsam bis zur Trockene eingengt. Das so erhaltene Produkt wird bei 60 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

(Beispielhafter Ansatz für ein Komposit mit 6 Gew.-% Haftvermittler, bezogen auf die Fasern)

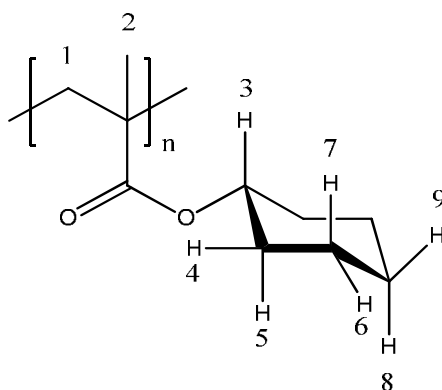
Basisch katalysierte Variante



6g Polymer werden in 200 ml Toluol bei 80 °C gelöst. Dazu werden 100 g Cellulose gegeben. Nach 10 min Rühren wird das Gemisch mit 1 ml Pyridin versetzt. Das Ganze wird 3h bei 100 °C in einer Destillationsapparatur gerührt und anschließend wird das Lösemittel, das Pyridin und das entstandene tert-Butanol bei 130 °C abdestilliert. Der Rückstand wird bei 80 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

(Beispielhafter Ansatz für ein Komposit mit 6 Gew.-% Haftvermittler, bezogen auf die Fasern)

Umesterung von tert-Butylmethacrylathaltigen Polymeren mit Cyclohexanol



In einem Rundkolben werden 1g Poly-*tert*-Butylmethacrylat in ein Gemisch aus 70 ml Toluol und 30 ml Cyclohexanol gegeben. Das Ganze wird auf 80 °C erhitzt und gerührt, bis das Polymer gelöst ist. Anschließend wird 1 ml Pyridin bzw. 2 ml gesättigte, wässrige KOH-Lösung (je nach Variante) hinzugegeben und eine Destillationsbrücke auf den Kolben gesetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 100 °C erhitzt und 3 h lang gerührt. Anschließend werden das entstandene *tert*-Butanol, das Toluol und das Cyclohexanol nacheinander abdestilliert. Der Rückstand wird in etwas THF aufgenommen und in einem Methanol/Wasser (50:50) Gemisch ausgefällt. Das so erhaltene Polymer wird bei 80 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 1,1 g (96%) weißes sprödes Polymer

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,6$ (m, 1H, H^4); 1,7-2,1 (m, 4H, $\text{H}^{1,4}$); 1,65-1,8 (m, 2H, H^6); 1,45-1,6 (m, 2H, H^9); 1,15-1,35 (m, 4H, $\text{H}^{5,8}$); 0,8-1,15 (m, 3H, H^2).

Compoundierung der Komposite und die Herstellung der Probekörper

In einem Laborkneteter der Firma Brabender wurden bei 190°C (oder bei einer für den jeweiligen Compoundierversuch benötigten Temperatur) 8g Polyolefin zu dosiert. Nachdem dieses aufgeschmolzen war, wurde der Haftvermittler zugegeben, sofort gefolgt von 12g getrockneter Naturfasern. Nach 3 Minuten unter Kneten wurde das Compound aus der Knetkammer entfernt und an der Luft abgekühlt. Die auf diese Weise erhaltenen Kompositbrocken wurden in einer Schneidemühle zu einem Granulat zerkleinert. Dieses Granulat wurde in einer Presse 3 min bei 180°C zu Platten gepresst. Dabei wurde darauf geachtet, beim Pressvorgang jegliche Lufteinschlüsse zu vermeiden, und dem Granulat genügend Zeit zum verfließen zu gewähren. Die auf diese Weise erhaltenen Platten wurden unter einer weiteren Presse abgekühlt und für die weitere Verwendung entgratet.

Als Nächstes wurden die Kompositplatten zu Stäben zersägt, dazu wurde eine Tischkreissäge verwendet und anschließend in die Form von Prüfstäben (den so genannten „Knochen“) gefräst. Die so erhaltenen Prüfkörper wurden zur Charakterisierung der Komposite verwendet.

6. Literatur

- [1] www.kunststoffverpackungen.de.
- [2] www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/kleidung.htm.
- [3] www.kunststoff-cluster.at/files/kc_aktuell_4_05.pdf.
- [4] www.leichtbau-technologie.de/kunststoff/artikel-kunststoffe-im-auto-zunehmend-unverzichtbar.html.
- [5] www.observatorynano.eu/project/filesystem/files/ObservatoryNanoFocusReport_PrintedElectronics.pdf.
- [6] www.chemie.tu-darmstadt.de/rehahn.
- [7] www.uni-due.de/imperia/md/content/werkstofftechnik/sk_wtii_ss08_kunststoffe.pdf.
- [8] www.swissengineering-stz.ch/pdf/pla0120082872.pdf.
- [9] www.dki-online.de/.
- [10] www.tecson.de/historische-oelpreise.html.
- [11] R. Bundesanstalt für Geowissenschaften und *Energierohstoffe ... Reserven, Ressourcen, Verfügbarkeit ; Erdöl, Erdgas, Kohle, Kernbrennstoffe, geothermische Energie ; Stand ...* **2009**.
- [12] M. Bicker, Dissertation, **2005**.
- [13] C. Campbell, J.; Laherrère, Jean, H. *Scientific American*. **1998**, 278.
- [14] S. Kandel, Turning the tide on climate change, European Chemical Industry Council, Brussels, **2009**.
- [15] www.umweltbundesamt.de/.
- [16] www.umweltlexikon-online.de/RUBlandwirtsrohstoffe/NachwachsendeRohstoffe.php.
- [17] K. U. Muffler, R. *Chemical Engineering and Technology*. **2008**, 31.
- [18] www.tfz.bayern.de/sonstiges/16459/07brs008_vor_und_nachteile_nachwachsender_rohstoffe.pdf.
- [19] www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~de_DE/function/conversions:/publish/common/upload/biodegradable_plastics/Ecoflex_Brochure.pdf.
- [20] C. Neumann, Dissertation, TU Darmstadt, **2010**.
- [21] K. Reitinger, BIOPOL Marktfähiges Polymer auf Stärkebasis, Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, **2006**.
- [22] <http://en.european-bioplastics.org/>.
- [23] D. Saheb, N.; Jog, J., P *Advances in Polymer Technology*. **1999**, 18.
- [24] G. Cantero, A. Arbelaiz, R. Llano-Ponte, I. Mondragon *Composites Science and Technology*. **2003**, 63, 1247-1254.
- [25] S. Mohanty, S. K. Verma, S. K. Nayak, S. S. Tripathy *Journal of Applied Polymer Science*. **2004**, 94, 1336-1345.
- [26] S. N. Maiti, K. Singh *Journal of Applied Polymer Science*. **1986**, 32, 4285-4289.
- [27] J. M. Felix, P. Gatenholm *Journal of Applied Polymer Science*. **1991**, 42, 609-620.
- [28] A. K. Bledzki, M. Letman, A. Viksne, L. Rence *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. **2005**, 36, 789-797.
- [29] www.avk-natur.de/.
- [30] www.b2bage.com/product-cabins-garden-rooms/1152241/wpc-house.html.
- [31] www.bombayharbor.com/Product/9931/Wpc_Floor.html.
- [32] www.ihb.de/fordaq/news/ihb/_11119.html.
- [33] L. H. Baekeland in US 949671, Vol. (Ed.^Eds.: Editor), City, **1910**.
- [34] www.empa.ch/plugin/template/empa/942/26608/---/l=3/changeLang=true/lartid=26608/orga=/type=/theme=/bestellbar=/new_abt=/uacc=.
- [35] I. Radovanovic, Dissertation, Osnabrück, **2007**.
- [36] F. Ullmann, W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, J. F. Rounsaville, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany; Deerfield Beach, FL, USA, **1985**.


-
- [37] H. Nitz, P. Reichert, H. Römling, R. Mülhaupt *Macromolecular Materials and Engineering*. **2000**, 276-277, 51-58.
- [38] M. Tajvidi, S. K. Najafi, N. Moteei *Journal of Applied Polymer Science*. **2006**, 99, 2199-2203.
- [39] M. N. Belgacem, P. Bataille, S. Sapieha *Journal of Applied Polymer Science*. **1994**, 53, 379-385.
- [40] M. M. Sain, B. V. Kokta *Journal of Applied Polymer Science*. **1994**, 54, 1545-1559.
- [41] M. M. K. Sain, B.V.; Maldas, D. *Journal of Adhesion Science and Technology*. **1992**, 7.
- [42] B. V. Kokta, R. G. Raj, C. Daneault *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. **1989**, 28, 247-259.
- [43] R. G. Raj, B. V. Kokta, D. Maldas, C. Daneault *Journal of Applied Polymer Science*. **1989**, 37, 1089-1103.
- [44] www.schnick.de/html/korona-broschueren.html.
- [45] www.softal.de/content/de/downloads/Report102d.pdf.
- [46] J. Gassan, V. S. Gutowski *Composites Science and Technology*. **2000**, 60, 2857-2863.
- [47] <ftp://ftp.hof-university.de/lehre/hpeiffer/ftp-Weiterverarbeitung-Vorlesungsskript/Microsoft%20Word%20-%20Vorlesung%2024-03-2004%20bis%20Kapitel%203.doc.pdf>.
- [48] G. W. Ehrenstein, *Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik*, Hanser, München, **2004**.
- [49] R. G. Raj, B. V. Kokta, G. Grouleau, C. Daneault *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. **1990**, 29, 339-353.
- [50] A. D. Beshay, B. V. Kokta, C. Daneault *Polymer Composites*. **1985**, 6, 261-271.
- [51] A. K. Mohanty, S. Patnaik, B. C. Singh, M. Misra *Journal of Applied Polymer Science*. **1989**, 37, 1171-1181.
- [52] P. Ghosh, P. K. Ganguly *Journal of Applied Polymer Science*. **1994**, 52, 77-84.
- [53] B. V. Kokta, C. Daneault, A. D. Beshay *Polymer Composites*. **1986**, 7, 337-348.
- [54] Y. Zhang, H. Li *Polymer Engineering & Science*. **2003**, 43, 774-782.
- [55] M. Sclavons, P. Franquinet, V. Carlier, G. Verfaillie, I. Fallais, R. Legras, M. Laurent, F. C. Thyron *Polymer*. **2000**, 41, 1989-1999.
- [56] A. V. Machado, M. van Duin, J. A. Covas *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2000**, 38, 3919-3932.
- [57] W. Heinen, C. H. Rosenmöller, C. B. Wenzel, H. J. M. de Groot, J. Lugtenburg, M. van Duin *Macromolecules*. **1996**, 29, 1151-1157.
- [58] N. Sombatsompop, C. Yotinwattanakumtorn, C. Thongpin *Journal of Applied Polymer Science*. **2005**, 97, 475-484.
- [59] M. Kazayawoko, J. J. Balatinez, R. T. Woodhams *Journal of Applied Polymer Science*. **1997**, 66, 1163-1173.
- [60] A. Nechwatal, T. Reußmann, S. Böhm, E. Richter *Advanced Engineering Materials*. **2005**, 7, 68-73.
- [61] M. T. Behzad, M.; Ebrahimi, G.; Falk, R.H. *IJE Transactions B: Applications*. **2004**, 17.
- [62] T. J. Keener, R. K. Stuart, T. K. Brown *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. **2004**, 35, 357-362.
- [63] J. M. Felix, P. Gatenholm, H. P. Schreiber *Polymer Composites*. **1993**, 14, 449-457.
- [64] M. Szwarc *Nature*. **1956**, 178, 1168-1169.
- [65] R. J. Gaymans, P. Schwering, J. L. de Haan *Polymer*. **1989**, 30, 974-977.
- [66] J. L. Hedrick, H. R. Brown, D. C. Hofer, R. D. Johnson *Macromolecules*. **1989**, 22, 2048-2053.
- [67] P. G. Klein, J. R. Ebdon, D. J. Hourston *Polymer*. **1988**, 29, 1079-1085.
- [68] T. A. Speckhard, J. A. Miller, S. L. Cooper *Macromolecules*. **1986**, 19, 1558-1567.
- [69] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou in *Synthesis of Block Copolymers, Vol. 189* (Ed. V. Abetz), Springer Berlin / Heidelberg, **2005**, pp.1-124.
- [70] R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel *Macromolecules*. **2008**, 41, 4090-4094.
- [71] M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura *Macromolecules*. **1984**, 17, 265-268.
- [72] R. Faust, J. P. Kennedy *Polymer Bulletin*. **1986**, 15, 317-323.
- [73] R. Faust, J. P. Kennedy *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **1987**, 25, 1847-1869.
- [74] G. Kaszas, J. E. Puskas, C. C. Chen, J. P. Kennedy *Macromolecules*. **1990**, 23, 3909-3915.
- [75] W. O. Choi, M. Sawamoto, T. Higashimura *Macromolecules*. **1990**, 23, 48-53.

-
- [76] G. Odian, W. John, I. Sons in *Principles of Polymerization* (Fourth Edition), Vol. (Ed.^Eds.: Editor), Wiley-Interscience, City, **2004**.
- [77] T. R. Darling, T. P. Davis, M. Fryd, A. A. Gridnev, D. M. Haddleton, S. D. Ittel, R. R. Matheson, G. Moad, E. Rizzardo *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2000**, 38, 1706-1708.
- [78] D. Greszta, D. Mardare, K. Matyjaszewski *Macromolecules*. **1994**, 27, 638-644.
- [79] A. Goto, T. Fukuda *Progress in Polymer Science*. **2004**, 29, 329-385.
- [80] P. B. Zetterlund, Y. Kagawa, M. Okubo *Chemical Reviews*. **2008**, 108, 3747-3794.
- [81] T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*. **1982**, 3, 133-140.
- [82] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH, **2005**.
- [83] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto *Chemical Reviews*. **2001**, 101, 3689-3746.
- [84] K. Matyjaszewski, J. Xia *Chemical Reviews*. **2001**, 101, 2921-2990.
- [85] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski *Journal of the American Chemical Society*. **1995**, 117, 5614-5615.
- [86] L. Tebben, A. Studer *Angewandte Chemie*. **2011**, 123, 5138-5174.
- [87] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer *Macromolecules*. **1993**, 26, 2987-2988.
- [88] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth *Chemical Reviews*. **2001**, 101, 3661-3688.
- [89] J. Chieffari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang *Macromolecules*. **1998**, 31, 5559-5562.
- [90] C. Barner-Kowollik, J. F. Quinn, D. R. Morsley, T. P. Davis *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2001**, 39, 1353-1365.
- [91] C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, M. H. Stenzel, P. Vana, M. Whittaker *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2003**, 41, 365-375.
- [92] D. S. Breslow *Progress in Polymer Science*. **1993**, 18, 1141-1195.
- [93] B. R. Maughon, R. H. Grubbs *Macromolecules*. **1997**, 30, 3459-3469.
- [94] L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs *Macromolecules*. **1988**, 21, 1961-1967.
- [95] I. Barakat, P. Dubois, C. Grandfils, R. Jérôme *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2001**, 39, 294-306.
- [96] T. Aida, K. Sanuki, S. Inoue *Macromolecules*. **1985**, 18, 1049-1055.
- [97] J. B. Edson, Z. Wang, E. J. Kramer, G. W. Coates *Journal of the American Chemical Society*. **2008**, 130, 4968-4977.
- [98] T. Higashihara, R. Faust, K. Inoue, A. Hirao *Macromolecules*. **2008**, 41, 5616-5625.
- [99] M. Gallei, Dissertation, Darmstadt, **2010**.
- [100] L. S. Boffa, B. M. Novak *Chemical Reviews*. **2000**, 100, 1479-1494.
- [101] G. Desormont, T. Tokimitsu, H. Yasuda *Macromolecules*. **2000**, 33, 7679-7681.
- [102] W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael, A. Thal *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. **1914**, 47, 473-490.
- [103] K. Ziegler *Angewandte Chemie*. **1936**, 49, 499-502.
- [104] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich *Journal of the American Chemical Society*. **1956**, 78, 2656-2657.
- [105] H. L. Hsieh, R. P. Quirk in *Anionic polymerization principles and practical applications*, Vol. (Ed.^Eds.: Editor), Marcel Dekker, City, **1996**.
- [106] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, M. Pitsikalis *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2000**, 38, 3211-3234.
- [107] S. Bywater, P. Lachance, D. J. Worsfold *The Journal of Physical Chemistry*. **1975**, 79, 2148-2153.
- [108] R. Young, R. Quirk, L. Fetters in *Anionic polymerizations of non-polar monomers involving lithium* *Anionic Polymerization*, Vol. 56, Springer Berlin / Heidelberg, **1984**, pp.1-90.
- [109] M. Szwarc, *Living polymers and mechanisms of anionic polymerization*, Springer-Verlag, Berlin; New York, **1983**.
- [110] A. Streitwieser, J. E. Williams, S. Alexandratos, J. M. McKelvey *Journal of the American Chemical Society*. **1976**, 98, 4778-4784.
- [111] A. Streitwieser Jr *Journal of Organometallic Chemistry*. **1978**, 156, 1-3.

-
- [112] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren : ein Lehrbuch*, Vieweg, Braunschweig; Wiesbaden, **1997**.
- [113] H.-G. Elias, *Makromoleküle 1, Grundlagen : Struktur, Synthese, Eigenschaften*, Hüthig & Wepf, Basel; Heidelberg, **1990**.
- [114] C. Geacintov, J. Smid, M. Szwarc *Journal of the American Chemical Society*. **1962**, 84, 2508-2514.
- [115] H. Hostalka, G. V. Schulz *Zeitschrift für Physikalische Chemie Zeitschrift für Physikalische Chemie*. **1965**, 45, 286-304.
- [116] A. Rudin, H. L. W. Hoegy *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. **1972**, 10, 217-235.
- [117] P. J. Flory *Journal of the American Chemical Society*. **1940**, 62, 1561-1565.
- [118] R. G. Beaman *Journal of the American Chemical Society*. **1948**, 70, 3115-3118.
- [119] M. Szwarc *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. **1980**, 18, 493-499.
- [120] M. Morton, F. R. Ells *Journal of Polymer Science*. **1962**, 61, 25-29.
- [121] M. Morton, L. J. Fetters *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*. **1967**, 2, 71-113.
- [122] J. E. L. Roovers, S. Bywater *Macromolecules*. **1975**, 8, 251-254.
- [123] H. Sadek, R. M. Fuoss *Journal of the American Chemical Society*. **1954**, 76, 5897-5901.
- [124] R. M. Fuoss *Journal of the American Chemical Society*. **1958**, 80, 5059-5061.
- [125] S. Bywater, D. J. Worsfold *Canadian Journal of Chemistry*. **1962**, 40, 1564-1570.
- [126] S. Dagny Hofmann, Dissertation, Halle-Wittenberg, **1998**.
- [127] Y. Gnanou, P. Rempp *Die Makromolekulare Chemie*. **1988**, 189, 1997-2005.
- [128] S. K. Varshney, P. Bayard, C. Jacobs, R. Jerome, R. Fayt, P. Teyssie *Macromolecules*. **1992**, 25, 5578-5584.
- [129] E. F. Lucas, C. M. F. Oliveira *POLYMER BULLETIN -HEIDELBERG-*. **1995**, 34, 649.
- [130] S. Teramachi, S. Sato, H. Shimura, S. Watanabe, Y. Tsukahara *Macromolecules*. **1995**, 28, 6183-6187.
- [131] R. Quirk, Y. Lee, J. Kim *Polymer Reviews*. **2001**, 41, 369-390.
- [132] T. Ishizone, S. Wakabayashi, A. Hirao, S. Nakahama *Macromolecules*. **1991**, 24, 5015-5022.
- [133] A. Hirao, S. Loykulnant, T. Ishizone *Progress in Polymer Science*. **2002**, 27, 1399-1471.
- [134] A. Hirao, S. Nakahama *Progress in Polymer Science*. **1992**, 17, 283.
- [135] M. Van Beylen, S. Bywater, G. Smets, M. Szwarc, D. Worsfold in *Developments in anionic polymerization — A critical review*
- Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization*, Vol. 86, Springer Berlin / Heidelberg, **1988**, pp.87-143.
- [136] P. Rempp, E. Franta, J.-E. Herz in *Macromolecular engineering by anionic methods*
- Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization*, Vol. 86, Springer Berlin / Heidelberg, **1988**, pp.145-173.
- [137] O. Nuyken, V. Burkhardt, C. Huebsch *MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS*. **1997**, 198, 3353-3364.
- [138] J. M. Carella, W. W. Graessley, L. J. Fetters *Macromolecules*. **1984**, 17, 2775-2786.
- [139] D. E. Mouzakis, D. Mäder, R. Mülhaupt, J. Karger-Kocsis *Journal of Materials Science*. **2000**, 35, 1219-1230.
- [140] Y. Thomann, J. Suhm, R. Thomann, G. Bar, R. D. Maier, R. Mülhaupt *Macromolecules*. **1998**, 31, 5441-5449.
- [141] A. Leon, B. Vincent, N. Cawdery *Colloid & Polymer Science*. **1994**, 272, 427-432.
- [142] D. H. Grant, N. Grassie *Polymer*. **1960**, 1, 445-455.
- [143] D. H. Grant, N. Grassie *Polymer*. **1960**, 1, 125-134.
- [144] K. K. Novaković, L.; Popović, I. G. *Journal of the Serbian Chemical Society*. **2000**, 65, 867-875.
- [145] K. Hatada, T. Kitayama, N. Fujimoto, T. Nishiura *Journal of Macromolecular Science, Part A*. **1993**, 30, 645-667.
- [146] D. Hesterwerth, D. Beckelmann, F. Bandermann *Journal of Applied Polymer Science*. **1999**, 73, 1521-1532.

-
- [147] T. A. Antkowiak, A. E. Oberster, A. F. Halasa, D. P. Tate *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. **1972**, 10, 1319-1334.
- [148] S. Bywater, D. J. Worsfold *Journal of Organometallic Chemistry*. **1978**, 159, 229-235.
- [149] M. Graf, Dissertation, Bayreuth, **2002**.
- [150] M. Morton, R. D. Sanderson, R. Sakata *Macromolecules*. **1973**, 6, 181-185.
- [151] D. J. Worsfold, S. Bywater *Macromolecules*. **1978**, 11, 582-586.
- [152] T. Goldacker. **1999**.
- [153] M. Szwarc, A. Rembaum *Journal of Polymer Science*. **1956**, 22, 189-191.
- [154] W. E. Goode, F. H. Owens, W. L. Myers *Journal of Polymer Science*. **1960**, 47, 75-89.
- [155] V. H. Schreiber *Die Makromolekulare Chemie*. **1960**, 36, 86-88.
- [156] M. Szwarc in *Living polymers and mechanisms of anionic polymerization*, Vol. 49, Springer Berlin / Heidelberg, **1983**, pp.1-177.
- [157] T. Ishizone, K. Yoshimura, A. Hirao, S. Nakahama *Macromolecules*. **1998**, 31, 8706-8712.
- [158] D. M. Wiles, S. Bywater *Trans. Faraday Soc. Transactions of the Faraday Society*. **1965**, 61.
- [159] R. K. Graham, D. L. Dunkelberger, W. E. Goode *Journal of the American Chemical Society*. **1960**, 82, 400-403.
- [160] A. P. Zagala, T. E. Hogen-Esch *Macromolecules*. **1996**, 29, 3038-3039.
- [161] M. T. Reetz, S. Hutte, R. Goddard, U. Minet *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. **1995**, 275-277.
- [162] S. Sivaram, P. K. Dhal, S. P. Kashikar, R. S. Khisti, B. M. Shinde, D. Baskaran *Polymer Bulletin*. **1991**, 25, 77-81.
- [163] D. G. H. Ballard, R. J. Bowles, D. M. Haddleton, S. N. Richards, R. Sellens, D. L. Twose *Macromolecules*. **1992**, 25, 5907-5913.
- [164] R. Fayt, R. Forte, C. Jacobs, R. Jerome, T. Ouhadi, P. Teyssie, S. K. Varshney *Macromolecules*. **1987**, 20, 1442-1444.
- [165] D. Baskaran, S. Sivaram *Macromolecules*. **1997**, 30, 1550.
- [166] L. Lochmann, J. Kolařík, D. Doskočilová, S. Vozka, J. Trekoval *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. **1979**, 17, 1727-1737.
- [167] H. J. Adler, L. Lochmann, S. Pokorný, W. Berger, J. Trekoval *Die Makromolekulare Chemie*. **1982**, 183, 2901-2912.
- [168] P. Vlček, L. Lochmann, J. Otoupalová *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*. **1992**, 13, 163-167.
- [169] S. Antoun, J. S. Wang, R. Jerome, P. Teyssie *Polymer*. **1996**, 37, 5755.
- [170] P. Vlček, L. Dvořánek, J. Otoupalová, L. Lochmann *Polymer Bulletin*. **1995**, 34, 1-6.
- [171] S. K. Varshney, R. Jerome, P. Bayard, C. Jacobs, R. Fayt, P. Teyssie *Macromolecules*. **1992**, 25, 4457-4463.
- [172] J. Marchal, Y. G. And, M. Fontanille *Macromolecular Symposia*. **1996**, 107, 27-41.
- [173] P. Bayard, R. Jérôme, P. Teyssié, S. Varshney, J. S. Wang *Polymer Bulletin*. **1994**, 32, 381-385.
- [174] J. S. Wang, R. Jerome, P. Teyssie *Macromolecules*. **1994**, 27, 4896.
- [175] J. S. Wang, R. Jerome, P. Bayard, M. Patin, P. Teyssie, B. Vuillemin, P. Heim *Macromolecules*. **1994**, 27, 4635-4638.
- [176] D. K. Wagner, Konrad *Kunststoffe*. **2010**, 9.
- [177] J. E. E. B. Mark in *Science and technology of rubber*, Vol. (Ed.^Eds.: Editor), Elsevier Academic Press, City, **2005**.
- [178] K. M. I. A. H. E. Matyjaszewski in *Controlled and Living Polymerizations From Mechanisms to Applications*, Vol. (Ed.^Eds.: Editor), John Wiley & Sons, City, **2010**.
- [179] P. Desbois, V. Warzelhan, N. Niessner, A. Deffieux, S. Carlotti *Macromolecular Symposia*. **2006**, 240, 194-205.
- [180] F. Duivenvoorde, C. Nostrum, J. Laven, R. Linde *J Coat Technol Res*. **2000**, 72, 145-152.
- [181] W.-C. Chen, S.-M. Lai, C.-M. Chen *Polymer International*. **2008**, 57, 515-522.
- [182] F. S. Bates *Science*. **1991**, 251.
- [183] V. Abetz *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 189.

-
- [184] www.psrc.usm.edu/mauritz/block.html.
- [185] I. Botiz, S. B. Darling *Materials Today*. **2010**, 13, 42-51.
- [186] T. Brand, Dissertation, Mainz, **2000**.
- [187] R.-J. Roe, D. Rigby in *Phase relations and miscibility in polymer blends containing copolymers Polymer Physics*, Vol. 82, Springer Berlin / Heidelberg, **1987**, pp.103-139.
- [188] J. Noolandi, K. M. Hong *Macromolecules*. **1982**, 15, 482-492.
- [189] D. Broseta, G. H. Fredrickson, E. Helfand, L. Leibler *Macromolecules*. **1990**, 23, 132-139.
- [190] T. Lozano, P. G. Lafleur, M. Grmela *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. **2002**, 80, 1135-1142.
- [191] B. B. Boonstra *Polymer*. **1979**, 20, 691-704.
- [192] D. Gurovich, C. W. Macosko, M. Tirrell *Rubber Chemistry and Technology*. **2004**, 77, 1-12.
- [193] A. R. Horrocks, B. K. Kandola, G. Smart, S. Zhang, T. R. Hull *Journal of Applied Polymer Science*. **2007**, 106, 1707-1717.
- [194] Y. Tang, Y. Hu, B. Li, L. Liu, Z. Wang, Z. Chen, W. Fan *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **2004**, 42, 6163-6173.
- [195] http://www.styrolution.com/Product/Styrolflex_ID40090025_lang_de_DE.html.
- [196] <http://www.dexcopolymers.com/>.
- [197] <http://www.kraton.com/>.
- [198] U. Anttila, C. Vocke, J. Seppälä *Journal of Applied Polymer Science*. **1999**, 72, 877-885.
- [199] P. M. Cham, T. H. Lee, H. Marand *Macromolecules*. **1994**, 27, 4263-4273.
- [200] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart; New York, **2005**.
- [201] P. J. Flory *Journal of the American Chemical Society*. **1939**, 61, 3334-3340.
- [202] www.uni-marburg.de/fb15/ag-wendorff/lehre/skript_zug-dehnung.
- [203] J. Rösler, H. Harders, M. Bäker in *Mechanisches Verhalten der Polymere Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*, Vol., Teubner, **2006**, pp.257-293.
- [204] W. Michaeli, Einführung in die Kunststoffverarbeitung, Hanser Fachbuchverlag **2010**.
- [205] M. D. Lechner, Makromolekulare Chemie : ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker, Birkhäuser, Basel; Boston; Berlin, **1993**.
- [206] www.fmf.uni-freiburg.de/service/servicegruppen/sg_rheol/downloads/skripte/mecheig.
- [207] J. L. Kardos, J. Raison *Polymer Engineering & Science*. **1975**, 15, 183-190.
- [208] G. W. Ehrenstein, Faserverbund-Kunststoffe : Werkstoffe, Verarbeitung, Eigenschaften, Hanser, München; Wien, **1992**.
- [209] K. Oksman, C. Clemons *Journal of Applied Polymer Science*. **1998**, 67, 1503-1513.
- [210] M. Schubnell *Thermische Analyse UserCom*. **2001**, 13, 12-13.
- [211] C. F. M. Antunes, A. V.; van Duin, M. *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 1447-1459.
- [212] C. F. v. D. Antunes, M.; Machado, A. V. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, 133, 410-418.
- [213] A. Y. Coran *Rubber Chem. Technol.* **1982**, 55, 116-136.
- [214] C. Zimmermann in Untersuchung der Phasenwechselwirkung bei Polymerblends unter Nutzung der FEM, Vol. (Ed.^Eds.: Editor), Institut für Kunststoffverarbeitung Aachen, City, **2017**.



Alexander Ungefug

15.10.2018

Birkenallee 23

34225 Baunatal

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Alexander Ungefug

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

geb. am 06.03.1981 in Karaganda, Kasachstan

ledig

Schule und Grundwehrdienst

08.06.2001 Abitur am Schwalmgymnasium, Schwalmstadt

07/2001-03/2002 Grundwehrdienst im 152. Panzergrenadierbataillon, Schwarzenborn

Studium

10/2002-11/2007 Philips-Universität Marburg, Studium der Chemie

10/2002-11/2004 Grundstudium: Organische Chemie, Physikalische Chemie,
Anorganische und Analytische Chemie, Experimentalphysik

13.10.2004 Vordiplom

11/2004-02/2007 Hauptstudium: Organische Chemie, Physikalische Chemie,
Anorganische Chemie, Schwerpunktfach - Makromolekulare Chemie

05/2007-10/2007 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Greiner in Kooperation mit
dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Rehahn, Darmstadt: "Synthese und
Charakterisierung kettensteifer kationischer Polyelektrolyte auf Basis
von Poly(p-phenylen) für die Verarbeitung durch Elektrosinnen"

13.11.2007 Diplom

12/2007-05/2012 Promotion an der Technischen Universität Darmstadt im Arbeitskreis von Prof.
Dr. Rehahn: "Untersuchungen zu haftvermittelnden Eigenschaften von
hydriertem Polyethylen-b-tert-Butylmethacrylat und Polybuten-b-tert-
Butylmethacrylat in Polyolefin-/Naturfaserkompositen "

Berufliche Tätigkeiten

08/2008-01/2012	Heinrich Emanuel Merck Schule, Darmstadt: Lehrauftrag in Chemie für jeweils 2 Klassen (ab 2009 3 Klassen) der gymnasialen Oberstufe
12/2007-05/2012	Deutsches Kunststoff-Institut (DKI), Darmstadt: Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen einer Promotion
07/2012-heute	Hübner GmbH &Co. KG, Kassel Mitarbeiter in Forschung und Entwicklung mit Schwerpunkt auf Entwicklung von schwer entflammaren, elastomeren Beschichtungen für technische Textilien.
Seit 2015	Leiter Forschungs- und Entwicklungsabteilung für technische Textilien und Mechanik